



**Vasco Rafael Póvoa
Fernandes**

Caracterização de Guias de Ondas Por Elipsometria



**Vasco Rafael Póvoa
Fernandes**

Caracterização de Guias de Ondas Por Elipsometria

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigadora Auxiliar no laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigador Auxiliar no laboratório Associado Instituto de Telecomunicações.

o júri

presidente

Prof. Doutor João Lemos Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Director do Curso de Engenharia Física da Universidade de Aveiro.

vogais

Prof. Doutor Paulo Vicente da Silva Marques

Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (arguente principal).

Profa. Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigadora Auxiliar no laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro (orientadora).

Prof. Doutor Paulo Sérgio de Brito André

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigador Auxiliar no laboratório Associado Instituto de Telecomunicações (co-orientador).

agradecimentos

É com muito gosto que aproveito esta oportunidade para agradecer a todos aqueles que me ajudaram na realização dos trabalhos que culminaram nesta dissertação. Agradeço ao Carlos Vicente e ao Lionnel Xavier pelas gravações dos guias, ao Dr. Edison Pecoraro pela síntese de materiais e esclarecimentos sobre a mesma e ao Bruno Ferreira pela companhia nas horas de laboratório. Agradeço aos quatro por todas discussões frutíferas. Agradeço também ao laboratório associado da Universidade de Aveiro, CICECO, onde foi efectuada a preparação dos guias e medidas de elipsometria, ao laboratório associado Instituto de Telecomunicações, onde foi realizada a gravação dos guias, e, à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, programa COMPETE na sua componente FEDER, projecto com a referência PTDC/CTM/72093/2006.

palavras-chave

elipsometria, guias de ondas, optimização multi-objectivo, híbridos orgânicos-inorgânicos, óptica integrada

resumo

O presente trabalho reporta a aplicação a técnica de elipsometria à caracterização de dispositivos para óptica integrada, em particular guias de onda planares e em canal fabricados por escrita directa usando radiação laser UV, preparados com materiais híbridos orgânicos-inorgânicos modificados com tetra-propóxido de zircónio. É apresentada a aplicação de optimização multi-objectivo na análise de dados elipsométricos dos guias de onda planares em substrato de sílica em silício. Efectuando a comparação entre um algoritmo genético multi-objectivo e algoritmo genético simples, os resultados indicam que o desempenho do método sugerido é superior. Para os guias em canal o incremento no índice de refacção no canal, relativamente ao restante filme, devido à exposição UV, foi estimado em 0,0003, demonstrando bom acordo com valores reportados na literatura.

keywords

ellipsometry, waveguides, multi-objective optimization, organic-inorganic hybrids, integrated optics

abstract

The present work focus on the application of the technique of ellipsometry to the characterization of integrated optical devices, particularly planar waveguides and channel waveguides fabricated by direct writing using UV laser radiation, prepared with organic-inorganic hybrid materials modified with tetra-propoxide zirconium. The application of multi-objective optimization in ellipsometric data analysis of planar waveguides in a silica on silicon substrate is presented. By making a comparison between a multi-objective genetic algorithm and genetic algorithm simple, the results indicate that the performance of the suggested method is superior. For the channel waveguides the increase in the refractive index of the channel due to UV exposure, relatively to the rest of the film, was estimated to be 0.0003, showing good agreement with values reported in the literature.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Fundamentos Teóricos	5
2.1	Equações de Maxwell	5
2.2	Propagação de Radiação Electromagnética em Meios Materiais	6
2.3	Polarização de Radiação Electromagnética	7
2.3.1	Formalismo de Jones e Muller	9
2.4	Reflexão e Transmissão de Radiação Electromagnética em Interfaces Planas .	10
2.5	Guias de Ondas Ópticos	11
3	Elipsometria	13
3.1	Equação Fundamental da Elipsometria	13
3.2	Análise de Dados de Elipsometria	16
3.2.1	Função de Erro do Ajuste	17
3.2.2	Modelos Para a Função Dieléctrica	17
3.2.3	Aproximações de Meio Efectivo	18
3.2.4	Camadas Não Homogéneas	19
3.2.5	Análise Multi-Modelo e Ângulo Variável	20
3.2.6	Despolarização	21
4	Algoritmos de Optimização	22
4.1	Optimização Local	22
4.2	Optimização Global	24
4.3	Optimização Multi-objectivo	24
4.4	Optimização Multi-Objectivo Aplicada a Elipsometria	25
5	Caracterização de Guias de Onda Planares e em Canal Por Elipsometria em Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos	27
5.1	Síntese e Processamento do Híbrido Orgânico-Inorgânico	27
5.2	Técnicas Experimentais	28
5.3	Caracterização	31
5.3.1	Um caso de Aplicação: Multi-Objectivo <i>vs</i> Objectivo Único	32
5.3.2	Guias de Ondas Planares	37
5.3.3	Guias de Ondas Em Canal	40
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	44
	Referências	46

1 Introdução

Nos dias de hoje, as tecnologias de informação e comunicação estão fortemente enraizadas na sociedade. Nos últimos anos, tem-se assistido a um rápido crescimento do uso da Internet e à disponibilização de serviços como, por exemplo, televisão digital de alta definição, telefonia IP ou conteúdos de vídeo *on-demand*, cuja implantação requer uma elevada largura de banda para transferência de dados. No futuro, com a vulgarização destas tecnologias e serviços, a necessidade de maior largura de banda acentuar-se-á. Esta demanda só pode ser satisfeita com o recurso a sistemas de comunicação ópticos. A migração de redes baseadas no cobre para a tecnologia FTTH (*Fiber To The Home*) é imperativa. No entanto, as tecnologias completamente ópticas apresentam, ainda, um custo elevado, tal que apenas grandes centros urbanos podem dispor destes sistemas. Para massificar a distribuição de FTTH, é necessária não só fibra óptica, mas também dispositivos ópticos de baixo custo para construção da rede e instalação no utilizador final. A possibilidade de reduzir, ou mesmo eliminar, a componente electrónica nos sistemas de comunicações actuais, através de circuitos ópticos integrados, suprimindo a necessidade de efectuar conversão de sinal óptico para eléctrico e vice-versa, a um custo atractivo, é um grande impulsionador no desenvolvimento de novas tecnologias e materiais [1,2].

Os sistemas actuais são, fundamentalmente, baseados em fibra óptica e dispositivos integrados construídos com base em semicondutores, sílica e polímeros, em alguns casos. O elevado custo e processamento complexo dos semicondutores e a alteração do paradigma que guia os mercados de "banda larga para todos a qualquer preço" para "banda larga para todos a baixo custo" [1], abre uma janela de oportunidade para os materiais híbridos orgânicos - inorgânicos (HOI's), processados por sol-gel, como potencial substrato em óptica integrada [2,3].

HOI's são a fronteira entre os ramos orgânico e inorgânico da química, cada um contrituindo com diferentes características que possibilitam a criação de materiais e dispositivos com propriedades ópticas e mecânicas muito versáteis [4]. Num híbrido pode combinar-se num composto, à escala molecular, o melhor dos dois mundos, sendo esta a ideia chave por detrás do desenvolvimento destes; colocar num só material as melhores características, ou as de maior interesse para determinada aplicação, da parte orgânica e inorgânica [4]. Os materiais orgânicos têm a vantagem de poderem ser trabalhados como filmes finos, através de deposição por rotação do substrato (normalmente designada por *spin coating*), de forma simples e a baixa temperatura, podendo ser criadas moléculas orgânicas com propriedades luminescentes e condutoras úteis, enquanto os inorgânicos permitem a concepção de materiais com melhor estabilidade térmica, maior resistência mecânica e alta mobilidade eléctrica [4,5]. Dada a sua grande versatilidade os HOI's têm aplicação em diversas áreas como a electrónica, óptica, biomateriais, revestimentos, entre outras [4,5].

Os HOI's são materiais que apresentam um grande potencial para dispositivos de óptica integrada [2]. Os diferentes dispositivos que podem ser fabricados agrupam-se em duas categorias principais, activos, como lasers e amplificadores, e passivos, como os guias de ondas. A investigação destes materiais para guias de ondas, geração de efeitos não lineares e dispositivos optoelectrónicos integrados é um campo de grande interesse devido à possibilidade de substituição dos tradicionais circuitos integrados ópticos e electrónicos por óptica integrada de baixo custo. Estes materiais apresentam, de momento, como maior desvantagem e impedimento à aplicação comercial, as perdas por absorção na região espectral do infravermelho

próximo e na região do visível [4]. As principais vantagens dos HOI's são o seu baixo custo, multi-funcionalidade, processamento a baixa temperatura, e a facilidade de processamento como filmes finos. Através de síntese por sol-gel e deposição por rotação do substrato podem-se obter guias de ondas planares ou em canal de alta qualidade com relativa facilidade [5]. A possibilidade de projectar HOI's para utilização de radiação UV para escrita directa de estruturas no material, ou usando fotolitografia é, também, uma característica que torna estes materiais interessantes. A versatilidade, a relativa facilidade com que se altera as suas características de acordo com a aplicação pretendida, e, o baixo custo, torna estes materiais atractivos para aplicações em óptica integrada, em particular para redes de curto alcance. Assim, existe um nicho de mercado disponível para esta tecnologia.

Estão reportadas na literatura diversas situações onde este tipo de materiais é utilizado para produção de dispositivos activos e passivos. Relativamente aos dispositivos passivos, estão reportados, por exemplo guias de ondas planares são [6, 7], guias de ondas em canal [7–10], filtros ópticos [10], ou divisores em Y [11–13]. Dispositivos activos preparados com HOI's são, por exemplo, *lasers* [14, 15] ou guias de ondas para amplificação [16, 17]. Na concepção de dispositivos ópticos o controlo do índice de refacção é fundamental. Nos materiais HOI's, para aplicações ópticas, isto é conseguido através da incorporação alcóxidos de zircónio ou titânio. Contudo por si só, estes podem deteriorar a qualidade óptica do material devido à precipitação de partículas coloidais [18], pelo que são utilizados agentes como acido metacrílico para estabilização [3, 7].

A necessidade de processamento de filmes finos na fabricação do dispositivos exige um método de caracterização rápido e de alta precisão. Técnicas de caracterização de filmes finos são fundamentais tanto em investigação como na industria. Em geral, os parâmetros mais importantes nas técnicas de caracterização são a precisão, fiabilidade dos resultados, reprodutibilidade e rapidez. A elipsometria é um método de caracterização centenário que responde a estes requisitos.

Neste trabalho, pretende-se aplicar esta técnica à caracterização de dispositivos, guias de ondas planares e em canal, preparados com materiais híbridos orgânicos-inorgânicos para aplicações em óptica integrada. O propósito da caracterização é a determinação do índice de refacção e espessura dos dispositivos. O conhecimento deste parâmetros é fundamental na concepção de dispositivos para uma determinada funcionalidade, num circuito óptico. Particularmente, nos guias de onda, a espessura e índice de refacção, juntamente com o comprimento de onda da radiação são os três parâmetros importantes a considerar no desenho de guias com propagação uni ou multimodal. O uso de elipsometria para a caracterização de guias de ondas planares foi já demonstrada. A aplicação desta técnica no estudo de guias em canal é ainda um campo por explorar.

Com o uso de elipsometria no estudo de guias em canal pretende-se determinar a variação do índice de refacção entre o canal e o material envolvente. A obtenção deste parâmetro é tipicamente efectuada com recurso à guiagem de luz no dispositivo. O uso de elipsometria constitui um desafio, no sentido em se tenta utilizar uma técnica focada para a caracterização de materiais à caracterização do guia em canal, sem necessidade de guiagem de luz.

Elipsometria é uma técnica de caracterização indirecta, onde os parâmetros de interesse não são obtidos directamente mas por ajuste dos dados experimentais a um modelo que descreve a amostra. Este facto é uma das desvantagens da técnica. Neste contexto, tendo em mente a necessidade de uma análise mais rápida e com mais confiança no resultado, é

apresentado novo método de análise de dados elipsométricos, baseado no uso de optimização multi-objectivo (OMO).

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: inicialmente são abordados os princípios físicos associados à propagação de radiação electromagnética em meios materiais, de relevo para este trabalho. Seguidamente é abordada a técnica de elipsometria, são expostos os seus fundamentos teóricos, e, é introduzida a análise de dados experimentais com vista à obtenção de parâmetros de interesse sobre as amostras. De seguida são apresentados conceitos sobre os métodos de optimização local, global e multi-objectivo. É proposta a aplicação de uma técnica de optimização multi-objectivo à análise de dados em elipsometria. A secção seguinte está reservada à descrição experimental, material utilizado, equipamento e procedimentos computacionais implementados, e resultados da caracterização efectuada. É efectuada a demonstração do uso de optimização multi-objectivo em elipsometria e as suas potencialidades. São caracterizados guias de ondas planares com o objectivo de obter o índice de refacção e a espessura. São, também, analisados filmes processados por escrita directa por laser UV, com o objectivo de obter a variação do índice de refacção provocada na região exposta a radiação UV, relativamente ao restante filme. No último capítulo são sumariados os resultados obtidos, retiradas conclusões acerca do trabalho efectuado e são propostas futuros trabalhos a efectuar.

Este trabalho apresenta duas contribuições originais nos campos da elipsometria e caracterização de dispositivos ópticos. Primeiramente a introdução de optimização multi-objectivo na análise de dados em elipsometria, tendo sido implementada e demonstrada a sua utilização num problema real, expondo as vantagens inerentes ao processo. A segunda contribuição consiste na aplicação de elipsometria na caracterização de guias de onda em canal, para obtenção do contraste de índice de refacção entre o canal e o meio envolvente. Esta dissertação constitui a prova de conceito dos métodos propostos.

Deste trabalho resultaram as seguintes publicações em revistas, conferências e encontros com arbitragem científica:

Artigos em revistas internacionais

- Vasco R. Fernandes, Carlos M. S. Vicente, Naoya Wada, Paulo S. André, Rute A. S. Ferreira, Hybrid Multi-Objective Genetic Algorithm Applied to Spectroscopic Ellipsometry of Organic-Inorganic Hybrid Planar Waveguides, Optics Express, 2010. (aceite)
- R. A. S. Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, V. Fernandes, L. D. Carlos, P. S. André, E. Pecoraro, V. De Zea Bermudez, P. Monteiro, P. V. S. Marques, Low-cost optical components based on organic-inorganic hybrids produced using direct UV writing technique, ICTON: 2010 12th International Conference on Transparent Optical Networks, Munich, Germany, June 27 - July 1, 2010.
- R. A. S. Ferreira, C. M. S. Vicente, V. Fernandes, A. G. Macedo, E. Pecoraro, R. N. Nogueira, P. S. André, P. Marques, L. D. Carlos, Organic-Inorganic Hybrids for the New Generation of Optical Networks, ICTON: 2009 11th International Conference on Transparent Optical Networks, Vols 1 and 2 (IEEE, New York, 2009), pp. 649-652, June 28 - July 2, 2009.

Comunicações Internacionais

- **Comunicação Oral**

- V. Fernandes, R. A. S. Ferreira and P. S. André, Optical Waveguide Characterization by Ellipsometric Analysis using Multi-Objective Optimization, NOC: 15th European Conference on Networks and Optical Communications, Faro, Portugal, June 8-10, 2010.
- R. A. S. Ferreira, C. M. S. Vicente, V. R. Fernandes, L. R. Xavier, E. Pecoraro, P. S. André, R. Nogueira, V. Z. Bermudez, P. V. S. Marques, S. J. L. Ribeiro and L. D. Carlos, Self-Patterned Organic-Inorganic Hybrids For Fibre Optics Access, ISGS: XVth International Sol-Gel Conference, Porto de Galinhas, Brazil, August 23-27, 2009.

Comunicações Nacionais

- **Apresentação em Pannel**

- Vasco R. Fernandes, Carlos M. S. Vicente, Paulo S. André, Rute A. S. Ferreira, Waveguide Characterization by Ellipsometry, SEON: VIII Symposium on Enabling Optical Networks and Sensors, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 25 Junho, 2010.
- V. Fernandes, R. A. S. Ferreira, P. S. André, Waveguide Characterization by Ellipsometric Analysis using Multi-Objective Optimization, VII CICECO Meeting, Aveiro, Portugal, 28-29 Janeiro, 2010.

2 Fundamentos Teóricos

A elipsometria envolve varias áreas do conhecimento, como a Física, na fundamentação teórica da técnica, Ciência da Computação e Matemática para análise de dados e Electrónica para a construção de equipamentos de medição.

Relativamente à Física, estão presentes os ramos da óptica e da ciência de materiais. O primeiro está relacionado com a fundamentação teórica da técnica e o aparato experimental, enquanto o segundo é essencial na análise de dados. De seguida serão expostos os fundamentos teóricos de importância para este trabalho e a técnica de elipsometria. Será abordada a interacção de radiação electromagnética com a matéria, polarização, interacção de radiação com interfaces planas e uma breve referência aos guias de ondas ópticos.

2.1 Equações de Maxwell

A luz é radiação electromagnética que se comporta como se fosse constituída por quantas de energia, fotões, mutuamente independentes, apresentando um carácter dual de onda e partícula. As equações de Maxwell permitem uma descrição matemática concisa da propagação do campo electromagnético num meio material, constituindo o ponto de partida para a investigação deste tipo de fenómenos. As quatro equações de Maxwell que governam a propagação da luz num meio são dadas pelas equações (2.1) [19], onde \vec{D} representa o campo de deslocamento, \vec{B} a densidade de fluxo magnético, \vec{E} o campo eléctrico, \vec{H} o campo magnético, ρ_f a densidade de carga livre, J_f a densidade de corrente livre e t a variável de tempo [19].

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (2.1a) \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1b) \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = J_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.1d)$$

Para o caso de vácuo, uma vez que não existem cargas livres, ρ_f e J_f possuem valor zero. Também, para o vácuo $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$ e $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, representando μ_0 e ε_0 respectivamente a permeabilidade magnética e permitividade eléctrica do vazio.

Um material sob acção de um campo eléctrico sofre a indução de um momento de dipolo eléctrico local, resultante do facto de o campo alterar a distribuição de cargas. Neste caso o campo de deslocamento é definido por $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, sendo \vec{P} a polarização ou momento de dipolo eléctrico por unidade de volume do material. Para um dieléctrico linear, homogéneo, isotrópico e com resposta instantânea às mudanças no campo eléctrico, \vec{P} depende linearmente de \vec{E} , podendo escrever-se o campo de deslocamento como $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon \vec{E}$, onde χ_e indica a susceptibilidade eléctrica do meio, ε_r a permitividade eléctrica relativa do meio e ε a permitividade eléctrica do meio.

De forma semelhante, para um material com propriedades magnéticas ao qual é aplicado um campo magnético, define-se $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$ onde \vec{M} é a magnetização ou momento de dipolo magnético por unidade de volume do material. Para um meio isotrópico, a magnetização é directamente proporcional ao campo magnético, resultando em $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \chi_m \vec{H}) = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H}$, onde χ_m é a susceptibilidade magnética, μ_r representa a permeabilidade magnética relativa do meio e μ é a permeabilidade magnética do meio. Para materiais não isotrópicos ε (ε_r) e μ (μ_r) são tensores de segunda ordem, onde o valor das constantes depende da direcção de propagação, existindo materiais biaxiais e triaxiais, res-

pectivamente duas e três direcções de propagação.

A equação de onda em espaço livre é expressa como [19, 20]:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.2) \quad \text{ou} \quad \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \vec{E}, \quad (2.3)$$

onde $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ é a velocidade da luz no vácuo. Num meio, que não o vácuo, a velocidade da luz é inferior a c . A relação $v = c/n$ permite obter o valor da velocidade, sabendo o valor do índice de refração $n = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}$. Uma análise mais profunda sobre este parâmetro será efectuada mais adiante.

Num meio que não o vácuo, e supondo que não existem correntes externas, tem-se que $J_f = \sigma \vec{E}$, pelo que a equação de onda seria neste caso

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu \sigma \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu \sigma \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.4)$$

A solução da equação (2.2) para os campos eléctrico e para magnético é [19, 20]:

$$\vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad \vec{H} = H_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.5)$$

onde $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$ é a frequência angular com f a frequência e T o período. \vec{k} é o vector de onda com $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e λ o comprimento de onda, \vec{r} a componente espacial e \vec{E}_0 e \vec{H}_0 a amplitude de oscilação dos campos. A solução da equação (2.4) será obtida de seguida.

2.2 Propagação de Radiação Electromagnética em Meios Materiais

Quando a luz interage com um meio material ocorrem diversos fenómenos, por exemplo, a diminuição velocidade de propagação relativamente ao vácuo, a absorção de energia da pelo material e a dispersão parcial da luz. Estes eventos são explicados pela interacção entre a radiação electromagnética e os electrões do material.

Considere-se a propagação de ondas luminosas num meio dieléctrico, isotrópico e homogéneo, o caso de interesse neste trabalho. A interacção entre a luz e os electrões ligados é descrita pelo modelo do oscilador de Lorentz, permitindo obter a resposta do meio sujeito à perturbação aplicada pelo campo electromagnético. Lorentz pensou no átomo como o núcleo, de carga positiva, representado por uma massa ligada por uma mola a outra massa mais pequena de carga negativa, o electrão. Devido ao campo electromagnético incidente os electrões ficam sob acção da força de Lorentz, equação (2.6). Contudo, o papel mais importante é tomado pelo campo eléctrico, o efeito do campo magnético é muito inferior, pelo que é desprezado [19, 20].

$$\vec{F} = e \left(\vec{E} + \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{B} \right) \quad (2.6)$$

A representação da força de ligação entre as massas por uma mola significa que a força que liga o electrão ao núcleo pode ser descrita pela lei de Hooke. Considerando o electrão como um oscilador harmónico clássico, uma massa suspensa por uma mola (a massa do electrão é muito menor que a massa do núcleo), a força de ligação é $\vec{F}_l(r) = -k\vec{r} = m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -m_e \omega_0^2 \vec{r}$ onde r é o deslocamento relativamente à posição de equilíbrio, m_e é a massa do electrão e $\omega_0 = \sqrt{k/m_e}$ é a frequência natural de oscilação onde k é a constante de mola.

Devido ao campo eléctrico alternado da radiação, o electrão sofre a acção de uma força motriz $\vec{F}_d = -e\vec{E} = -e\vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$ que causa um deslocamento em relação à posição de

equilíbrio. Um electrão de carga $-e$ deslocado de uma distância \vec{r} relativamente à sua posição de equilíbrio origina uma polarização. A polarização, \vec{P} , é definida como o momento de dipolo eléctrico por unidade de volume. Se o número de electrões por unidade de volume for N , a polarização dieléctrica é definida como $\vec{P} = -eN\vec{r}$.

Ao longo do tempo, o electrão retorna ao equilíbrio devido a uma força restauradora \vec{F}_r que, actua de forma a contrariar o deslocamento, como que se o electrão estivesse imerso num fluido viscoso. Esta força é expressa por $\vec{F}_r = -m_e\Gamma\frac{d\vec{r}}{dt}$, onde Γ é denominado de coeficiente de amortecimento.

A equação diferencial que descreve o movimento é dada por [19,20]:

$$m_e\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{F}_l + \vec{F}_r + \vec{F}_d \Leftrightarrow m_e\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + m_e\Gamma\frac{d\vec{r}}{dt} + m_e\omega_0^2\vec{r} = -e\vec{E}, \quad (2.7)$$

representando o movimento de um oscilador forçado amortecido. A força \vec{F}_d , causa a oscilação do electrão à mesma frequência do campo eléctrico incidente. Assumindo que a solução de $r(t)$ tem a forma $Ae^{i\omega t}$, e utilizando a equação $\vec{P} = -eN\vec{r}$, é possível obter o índice de refração como sendo dado por [19,20]:

$$n(\omega)^2 = [n_R(\omega) - in_I(\omega)]^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e(\omega_0^2 - \omega^2) + i\varepsilon_0 m_e \omega \Gamma} \quad (2.8)$$

onde n_R e n_I são, respectivamente, a parte real e imaginária do índice de refração. A parte imaginária do índice é, normalmente, referida como coeficiente de extinção, pois está relacionada com a absorção do material.

Pode-se agora dizer que a solução da equação (2.4) é igual à solução da equação (2.2), com excepção de o vector de onda ser complexo para (2.4). Usando $k = \omega/v = (\omega n(\omega))/c$ na solução da equação de onda, pode ver-se que o campo não é puramente oscilatório [19,20],

$$\vec{E} = E_0 e^{i\left(\omega t - \frac{\omega n(\omega)}{c}r\right)} = E_0 e^{i\left(\omega t - \omega \frac{n_R(\omega)r}{c}\right)} \cdot e^{-n_I(\omega)\frac{\omega r}{c}}, \quad (2.9)$$

devido a $n_I(\omega)$, a amplitude decai à medida que a onda se propaga. A dependência do índice de refração com a frequência/comprimento de onda, caracteriza o efeito de dispersão da luz.

2.3 Polarização de Radiação Electromagnética

Uma característica fundamental da radiação electromagnética é o estado de polarização que descreve a orientação das oscilações do campo. O estado de polarização é definido pelo campo eléctrico, isto porque quando a luz interage com a matéria, a força exercida pelo campo eléctrico nos electrões é muito superior à força exercida campo magnético.

Considere-se um sistema de eixos cartesiano com o eixo Z como direcção de propagação da radiação. A propagação de uma oscilação de campo subdivide-se em duas componentes; a componente segunda o eixo Y é normalmente designada pela letra s , do alemão *senkrecht* que significa perpendicular; a componente segundo X é geralmente identificada pela letra p , do alemão *parallel* que significa paralelo.

Assim, uma onda electromagnética que se propaga no espaço segunda uma direcção z com uma dada fase inicial δ é definida como a soma das componentes segundo X e Y :

$$\vec{E} = E_{x0}e^{i(\omega t - kz + \delta_x)}\hat{x} + E_{y0}e^{i(\omega t - kz + \delta_y)}\hat{y} \quad (2.10)$$

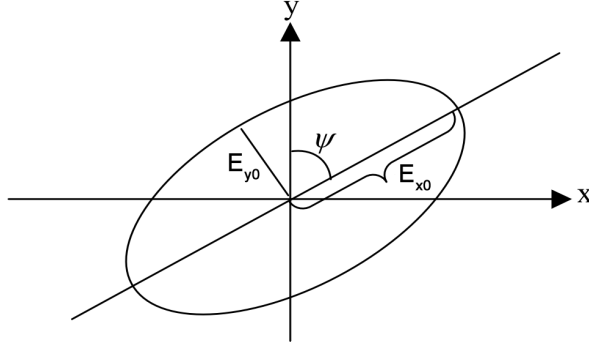


Figura 2.1: Polarização elíptica com diferença de fase arbitrária.

Para descrever estados de polarização não é necessário saber o valor das duas fases, mas apenas a diferença entre elas, isto é, $(\delta_x - \delta_y)$. Das equação (2.10), considere-se a parte real, que existe uma diferença de fase δ entre as duas componentes e que $z = 0$,

$$\vec{E}_x = E_{x0} \cos(\omega t) \hat{x} \quad (2.11) \quad \vec{E}_y = E_{y0} \cos(\omega t + \delta) \hat{y}. \quad (2.12)$$

As equações anteriores podem ser reescritas como

$$\frac{|\vec{E}_x|}{E_{x0}} = \cos(\omega t) \quad (2.13a) \quad \frac{|\vec{E}_y|}{E_{y0}} = \cos(\omega t) \cos(\delta) - \sin(\omega t) \sin(\delta). \quad (2.13b)$$

Multiplicando (2.13a) por $\cos(\delta)$ e subtraindo de (2.13b), é possível obter [21]

$$\frac{|\vec{E}_y|^2}{E_{y0}^2} + \frac{|\vec{E}_x|^2}{E_{x0}^2} - 2 \frac{|\vec{E}_x| |\vec{E}_y|}{E_{x0} E_{y0}} \cos(\delta) = \sin^2(\delta). \quad (2.14)$$

Esta equação tem a forma da equação geral de uma elipse, $AX^2 + BXY + CY^2 + DX + EY + F = 0$, sendo por vezes denominada de elipse de polarização. Dependendo do valor de δ , pode representar uma linha, um círculo ou uma elipse. O sinal de δ define o sentido de rotação. Por exemplo, quando a diferença de fase é um múltiplo de π , a equação (2.14) fica $E_x = \pm \frac{E_{x0}}{E_{y0}} E_y$, uma onda linearmente polarizada. O sinal negativo ocorre se o valor da diferença de fase for um múltiplo ímpar de π e o sinal positivo quando for par.

Quando o valor da diferença de fase é um múltiplo ímpar de $\pi/2$ e $E_{x0} = E_{y0} = R$, a equação (2.14) simplifica para $E_x^2 + E_y^2 = R^2$, equação de um círculo. Tem-se, portanto, a polarização circular. Se a componente Y está adiantada a rotação ocorre no sentido dos ponteiros do relógio. Ainda para esta diferença de fase, se $E_{x0} \neq E_{y0}$, a polarização é elíptica com eixo maior no plano X ou Y , respectivamente no caso de $E_{x0} > E_{y0}$ ou $E_{x0} < E_{y0}$.

No caso geral, em que o eixo maior da elipse não se encontra em X ou Y , o valor da diferença de fase não é um múltiplo inteiro de $\pi/2$, então o ângulo de inclinação Ψ é dado pela equação (2.15) [21], Figura 2.1.

$$\tan(2\Psi) = \frac{B}{A - C} = \frac{2E_{x0}E_{y0} \cos(\delta)}{E_{x0}^2 - E_{y0}^2} \quad (2.15)$$

Os dois estados mais simples de polarização linear são transversa eléctrica (TE), em que o campo eléctrico oscila na vertical, e a linear transversa magnética (TM), em que a oscilação do campo eléctrico é horizontal. Em polarização circular e elíptica o vector definido pelas

componentes x e y pode rodar no sentido horário ou anti-horário, pelo que é importante definir uma convenção para caracterizar o sentido de rotação. A rotação é *direita* se o vector roda no sentido dos ponteiros do relógio, quando observando contra a direcção de propagação a onda, isto é, quando olhando *para dentro do feixe*. Igualmente, a polarização diz-se *esquerda* se o vector resultante roda no sentido contrário aos ponteiros do relógio, quando observando contra a direcção de propagação [21].

2.3.1 Formalismo de Jones e Muller

Uma descrição moderna da polarização e matematicamente mais compacta é dada pela representação de Jones. Falando especificamente de polarização, as componentes temporal e espacial da onda electromagnética não são relevantes para a descrição; apenas a fase, pelo que se pode efectuar a simplificação para a forma apresentada na equação (2.16) [21–23].

$$E(z, t) = \begin{bmatrix} E_{x0}e^{i\delta_x} \\ E_{y0}e^{i\delta_y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Usando esta notação a descrição de polarização é simplificada. Como exemplo é apresentada polarização linear segundo X , linear segundo Y , linear a 45° e circular direita.

$$E_{linear,x} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad E_{linear,y} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad E_{linear,+45} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \quad E_{\odot} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$$

Elementos ópticos são representados usando a matriz de Jones, equação (2.17) [21–23]. Esta notação simplifica os cálculos da propagação em sistemas ópticos que alteram os estado de polarização da radiação, pois é necessário apenas o produto de matrizes e vectores. Como exemplo, considere-se a passagem de luz linearmente polarizada a 45° por um polarizador com eixo de transmissão orientado segundo o eixo X , equação (2.18).

$$J = \begin{bmatrix} j_{xx} & j_{xy} \\ j_{yx} & j_{yy} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

$$\cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Apesar da descrição elegante providenciada pelo formalismo de Jones, esta apenas permite o tratamento de luz totalmente polarizada. Radiação não polarizada ou parcialmente polarizada é apresentada usando o vector de Stokes e Matriz de Muller. O vector de Stokes é definido por quatro parâmetros, S_{0-3} , equação (2.19) [21–23],

$$S = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{+45} - I_{-45} \\ I_L - I_R \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

onde S_0 representa a intensidade total da radiação, S_1 é a intensidade determinada pela subtracção da polarização linear segundo Y da polarização linear segundo X , S_2 é a intensidade obtida pela subtracção da polarização linear a -45° da polarização linear a $+45^\circ$ e S_3 é a intensidade dada pela subtracção da intensidade da radiação com polarização circular esquerda da intensidade da radiação com polarização circular direita. Cada parâmetro representa a

diferença relativa entre a intensidade de cada estado de polarização. Por exemplo, se $S_1 > 0$ a luz é polarizada predominantemente segundo X , se $S_1 < 0$ é polarizada predominantemente segundo Y . Para radiação linearmente polarizada segundo X , o vector de Stokes normalizado a S_0 , toma os valores $S_0 = 1$, $S_1 = 1$, $S_2 = 0$ e $S_3 = 0$.

Se a radiação é totalmente polarizada $S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$, normalizando em relação a S_0 , $S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 = 1$. Se a radiação é parcialmente polarizada $S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 < S_0^2$. Neste caso, é possível definir o grau de polarização, p usando, $p = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}/S_0$ [21–23]. Este parâmetro toma valores no intervalo $[0, 1]$.

A matriz de Muller é análoga à matriz de Jones, permite a representação de elementos ópticos, contudo, a sua dimensão é 4×4 , pois acompanha o vector de Stokes. Este é o formalismo mais geral possível para a representação da polarização e interacção entre a radiação e sistemas ópticos.

2.4 Reflexão e Transmissão de Radiação Electromagnética em Interfaces Planas

Quando radiação electromagnética se propaga de um material para outro de características diferentes, alguma energia é transmitida e outra é reflectida. Usando a equação de onda é possível determinar a amplitude do campo transmitido e reflectido.

Considere-se o sistema simples de dois meios isotrópicos com a mesma permeabilidade magnética mas permitividades eléctricas distintas, Figura 2.2, onde N_0 e N_1 representam os índices de refração complexos dos dois meios. Considere-se ainda que se propaga um raio de luz no meio 0 e que este atinge a interface. θ_i , θ_r e θ_t referem-se respectivamente aos ângulos que os vectores de onda incidente, reflectido e transmitido fazem com o plano fronteira. \vec{k} , \vec{k}' e \vec{k}'' são os vectores de onda.

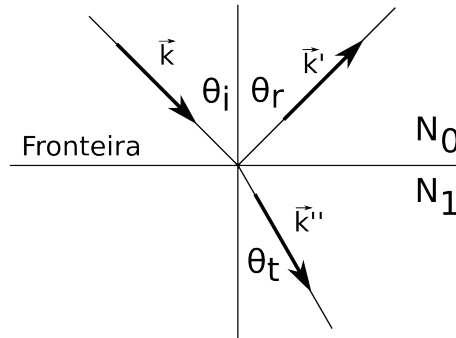


Figura 2.2: Esquema da reflexão e transmissão de radiação numa interface plana.

As equações para as ondas incidente, reflectida e transmitida são:

$$\vec{E}_m = \vec{E}_{0m} e^{i(\omega_m t - \vec{k}_m \cdot \vec{r})} \quad \vec{H}_m = \frac{\vec{k}_m \times \vec{E}_m}{\omega_m \mu} \quad (2.20)$$

onde $m = i, r, t$ representam respectivamente incidente, reflectida e transmitida. Pelas condições de fronteira, a continuidade das componentes tangenciais de \vec{E} e \vec{H} na interface entre os dois meios, são derivadas as leis da reflexão, $\theta_i = \theta_r$, e refração ou lei de Snell, $N_0 \sin \theta_i = N_1 \sin \theta_t$.

Sabendo quais os ângulos de reflexão e refacção, é agora, necessário saber qual a amplitude das ondas nesses dois casos. Para isto recorre-se de novo às equações (2.20). Atendendo à continuidade das componentes de campo tangenciais ao plano fronteira, podem escrever-se as seguintes equações para os dois casos de polarização:

$$\begin{array}{cc} \text{Polarização TE} & \text{Polarização TM} \\ \vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t & \vec{H}_i + \vec{H}_r = \vec{H}_t \end{array} \quad (2.21)$$

$$\vec{H}_i \cos \theta_i - \vec{H}_r \cos \theta_i = \vec{H}_t \cos \theta_t \quad \vec{E}_i \cos \theta_i - \vec{E}_r \cos \theta_i = \vec{E}_t \cos \theta_t \quad (2.22)$$

A partir das equações anteriores podem definir-se os coeficientes de Fresnel para a reflexão e transmissão. Aplicando nas equações (2.21) e (2.22) obtém-se as seguintes expressões para as equações de Fresnel,

$$\begin{aligned} r_s &= \left[\frac{\vec{E}_r}{\vec{E}_i} \right] = \frac{N_0 \cos(\theta_0) - N_1 \cos(\theta_1)}{N_0 \cos(\theta_0) + N_1 \cos(\theta_1)}, & r_p &= \left[\frac{\vec{E}_r}{\vec{E}_i} \right] = \frac{N_1 \cos(\theta_0) - N_0 \cos(\theta_1)}{N_1 \cos(\theta_0) + N_0 \cos(\theta_1)}, \\ t_s &= \left[\frac{\vec{E}_t}{\vec{E}_i} \right] = \frac{N_0 \cos(\theta_0) - N_1 \cos(\theta_1)}{N_0 \cos(\theta_0) + N_1 \cos(\theta_1)}, & t_p &= \left[\frac{\vec{E}_t}{\vec{E}_i} \right] = \frac{N_1 \cos(\theta_0) - N_0 \cos(\theta_1)}{N_1 \cos(\theta_0) + N_0 \cos(\theta_1)}. \end{aligned}$$

2.5 Guias de Ondas Ópticos

Um guia de ondas é uma estrutura cuja finalidade é direccionar a propagação de energia na forma de ondas electromagnéticas, através do confinamento desta numa região de índice de refacção superior ao restante meio envolvente. O princípio físico que providencia confinamento e guiagem é a reflexão interna total. As fibras ópticas são os guias de ondas ópticos mais comuns.

Circuitos ópticos integrados e comunicações ópticas fazem largo uso deste tipo de dispositivos. Na tecnologia de circuitos ópticos integrados, diversos dispositivos são combinados no circuito, dispositivos de geração como *lasers* ou díodos emissores de luz, focagem, divisão como divisores em Y, combinação, isolamento, polarização, acoplamento, detecção como fotodíodos e permuta. Guias de onda ópticos providenciam a conexão entre os diversos dispositivos.

Os guias de ondas ópticos podem subdividir-se em duas categorias, passivos, que possuem características estáticas relativamente às ondas electromagnéticas, divisores em Y, acopladores direccionais ou guias cónicos, e activos, dispositivos funcionais que podem exercer controlo sobre a radiação, por exemplo modeladores electro-ópticos ou amplificadores ópticos. Este trabalho incidirá sobre guias passivos planares e em canal. Este tipo de dispositivos pode tomar diversas formas. Na Figura 2.3 são apresentadas as configurações mais comuns. Seguidamente é exposto o princípio físico fundamental destes dispositivos. Uma vez que o princípio que possibilita a guiagem de luz é o mesmo nos vários casos, será apenas utilizado o guia planar na subsequente exposição. Considere-se a Figura 2.4, onde é apresentado um guia planar com materiais com índices de refacção $n_1 > n_2 > n_0$. O ângulo crítico da interface n_1/n_2 é dado por $\theta_{c12} = \arcsin(n_2/n_1)$. Analogamente, para a interface n_0/n_1 , $\theta_{c01} = \arcsin(n_0/n_1)$. A propagação de sinal no dispositivo só ocorre se estiverem satisfeitas duas condições, $90^\circ < \theta < \theta_{c01}$, pois ocorrerá reflexão interna total em ambas as interfaces ($n_2 > n_0$, logo se está satisfeita a condição para n_0/n_1 também estará para n_1/n_2), e, a auto consistência da onda, a diferença de fase em cada reflexão nas interfaces é dada por

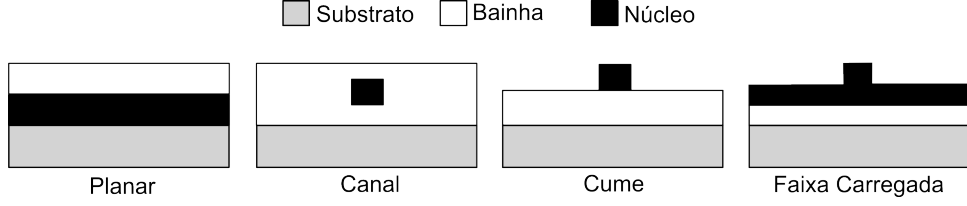


Figura 2.3: Diferentes configurações possíveis para guias de onda, planar, em canal, cume (da língua inglesa *ridge*) e faixa carregada (da língua inglesa *strip-loaded*).

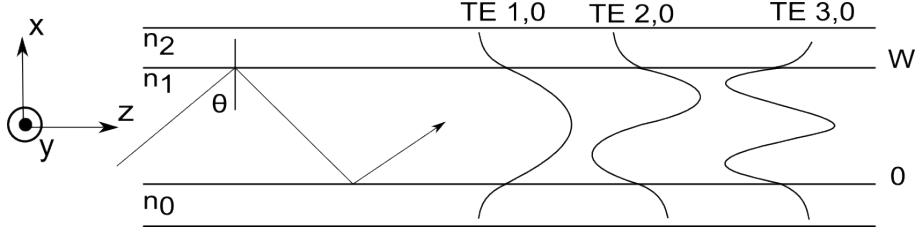


Figura 2.4: Esquema de um guia de onda planar dielétrico de três camadas.

$2(n+1)\pi$, após $n = 2$ reflexões (uma em cada interface), a diferença de fase deverá ser 2π . Um dispositivo deste tipo permite a propagação de diversos modos guiados, isto é diferentes configurações de campo. Tal como anteriormente referido, um modo é dito, TE se a oscilação de campo eléctrico ocorre na direcção Z , e, TM se a oscilação de campo magnético ocorre na direcção Z . Tomando os modos TE, a equação que governa a propagação destes é obtida a partir das equações de Maxwell, sendo dada por [19, 24]:

$$\frac{\partial^2 E_{y0}}{\partial x^2} = (\beta^2 - \omega^2 \epsilon \mu) E_{y0}. \quad (2.23)$$

com $\beta = k_0 n_1 \sin(\theta_1)$, sendo k_0 o módulo do vector de onda da radiação. Esta é a equação de onda que campo eléctrico dos modos TE tem de satisfazer, relacionando o campo transversal com a constante de propagação β , sendo valida nas três regiões do guia, n_0 , n_1 e n_2 . Por uma questão de simplicidade, uma vez que é de interesse lidar com índices de refacção, efectua-se a substituição $\omega^2 \epsilon \mu = k_0^2 n^2$. Nas equações 2.24 são apresentadas as soluções da equação para os modos TE [19, 24]. Na Figura 2.4 estão representados os três primeiros modos TE.

$$\begin{aligned} E_{y1}(x) &= A \cos(k_{x1}x - \phi) \quad \text{ou} \quad E_y(x) = B \sin(k_{x1}x + \phi) & 0 \leq x \leq W \\ E_{y0}(x) &= C e^{jk_{0x}x} & x \leq 0 \\ E_{y2}(x) &= D e^{jk_{2x}(x-W)} & x \geq W. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Relativamente à caracterização destes dispositivos usando elipsometria, na literatura estão reportadas algumas situações onde são analisados filmes destinados à produção de guias de onda planares [25–30]. Neste trabalho para além da caracterização de dispositivos planares, pretende-se aplicar a técnica de elipsometria na medição de guias de ondas em canal obtidos por escrita directa por *laser* UV.

3 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica óptica que utiliza radiação electromagnética como meio de prova, permitindo aceder a propriedades de filmes finos como índice de refração, espessura, rugosidade superficial, regiões de interface, entre outras.

As vantagens fundamentais desta técnica são a precisão, reprodutibilidade, elevada sensibilidade à espessura, mede rácios de intensidade, logo é menos sensível a flutuações, permite efectuar análise multi-amostra, pode ser combinada com outras medidas ópticas como reflectância e transmitância, não é necessária preparação especial da amostra e é uma medida não destrutiva. As principais desvantagens são o facto de ser um método de caracterização indirecto, a análise de dados pode tornar-se difícil, necessita de informação precisa sobre o substrato, e, dependendo da complexidade outras camadas também, não permite medir amostras luminescentes ou pós e é sensível à reflexão de luz na base do substrato (contudo este efeito pode ser minimizado ou mesmo eliminado).

As áreas de aplicabilidade são vastas, na caracterização de semicondutores (substratos, ligas), na química e biologia (polímeros, proteínas, DNA), monitorização de crescimento de materiais em tempo real (deposição química de vapor, epitaxia de feixe molecular e deposição de camadas atómicas), controlo de fabrico em microelectrónica, etc.

Pode ser executada utilizando apenas um comprimento de onda, elipsometria laser, ou numa gama de comprimentos de onda, elipsometria espectroscópica, que objecto de estudo neste trabalho.

3.1 Equação Fundamental da Elipsometria

Considere-se o sistema simples representado na Figura 3.1. Uma onda linearmente polarizada incidente numa amostra é representada pelas componentes perpendicular, E_{is} , e paralela, E_{ip} , do campo eléctrico. A onda é reflectida pela amostra com variações de amplitude e fase distintas nas duas componentes de campo eléctrico, denominadas após a reflexão de E_{rs} e E_{rp} . Ainda na Figura 3.1, pode ser observada uma representação da superfície da amostra e os feixes de luz incidente, reflectido e refractado. N_0 e N_1 representam os índices de refração complexos de dois meios isotrópicos, sendo que, neste caso, se pode atribuir N_0 ao ar e N_1 a um qualquer material de interesse, ambos com espessura infinita. O índice de refração complexo é definido por $N = n - ik$, onde n e k são, respectivamente, o índice de refração e o coeficiente de extinção. O ângulo de incidência θ_0 relaciona-se com θ_1 através da lei de Snel, $N_0 \sin(\theta_0) = N_1 \sin(\theta_1)$.

Esta técnica é baseada no facto de as características de uma onda electromagnética serem alteradas na interacção desta com a mostra. Quando luz linearmente polarizada reflecte numa superfície ocorre uma alteração na fase e amplitude das componentes paralela e perpendicular do campo eléctrico da onda incidente. Em geral, luz incidente linearmente polarizada é reflectida com polarização elíptica, daí o nome elipsometria. A chave desta técnica reside precisamente na medição desta alteração de amplitude e fase, expressa, respectivamente, pelos parâmetros Ψ e Δ .

Para o sistema de dois materiais infinitos os coeficientes de Fresnel para a reflexão são expressos pelas equações (3.1) e (3.2). Note-se a introdução da representação em coordenadas polares, onde δ_{rp} e δ_{rs} caracterizam o ângulo com o eixo real.

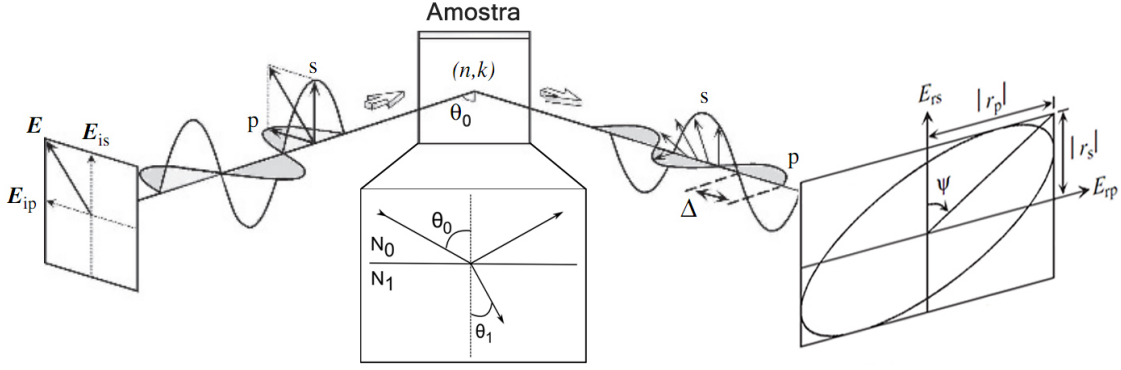


Figura 3.1: Princípio da mediação efectuada em elipsometria (Adaptado de [23]).

$$r_p = \frac{N_1 \cos(\theta_0) - N_0 \cos(\theta_1)}{N_1 \cos(\theta_0) + N_0 \cos(\theta_1)} = |r_p| e^{i\delta_{rp}} \quad (3.1)$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos(\theta_0) - N_1 \cos(\theta_1)}{N_0 \cos(\theta_0) + N_1 \cos(\theta_1)} = |r_s| e^{i\delta_{rs}} \quad (3.2)$$

Para melhor compreender como expressar matematicamente Ψ e Δ , considere-se a Figura 3.1 onde se encontra representado um estado de polarização elíptica genérico reflectido pela amostra. Os valores de Ψ e Δ caracterizam por completo a elipse de polarização e são definidos pelas equações (3.3) e (3.4), que expressam, respectivamente, a alteração na amplitude e a diferença de fase relativa entre as componentes s e p . Ψ varia entre 0° e 90° . Δ varia entre -180° e 180° ou 0° e 360° [22,23].

$$\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (3.3)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (3.4)$$

Os parâmetros experimentais Ψ e Δ , são relacionados com as propriedades da amostra, r_p e r_s , através da chamada equação fundamental da elipsometria, equação (3.5), onde ρ é denominado de parâmetro elipsométrico [22,23].

$$\tan(\Psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\frac{E_{rp}}{E_{ip}}}{\frac{E_{rs}}{E_{is}}} = \rho \quad (3.5)$$

Embora não abordado neste trabalho, esta técnica pode ser tratada em termos da medição da alteração na luz transmitida relativamente à incidente, sendo que, neste caso, na equação fundamental (3.5) são utilizados os coeficientes de transmissão de Fresnel.

Para o sistema simples de duas camadas apresentado na Figura 3.1, o índice de refração pode ser obtido invertendo directamente os parâmetros elipsométricos. Utilizando a lei de Snel e substituindo os coeficientes de Fresnel pode obter-se o índice de refração N_1 , equação (3.6).

$$N_1 = N_0 \sin(\theta_0) \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2(\theta_0)} \quad (3.6)$$

Para amostras multi-camada a obtenção dos coeficientes de Fresnel torna-se penosa utilizando métodos tradicionais. Para ilustrar, este facto considere-se o sistema de três camada da Figura 3.1. O coeficiente para a reflexão relativo às três camadas é dado por [23]:

$$r_{012} = r_{01} + t_{01}t_{10}r_{12}e^{(-i2\beta)} + t_{01}t_{10}r_{01}r_{12}^2e^{(-i4\beta)} + t_{01}t_{10}r_{01}^2r_{12}^3e^{(-i6\beta)} + \dots \quad (3.7)$$

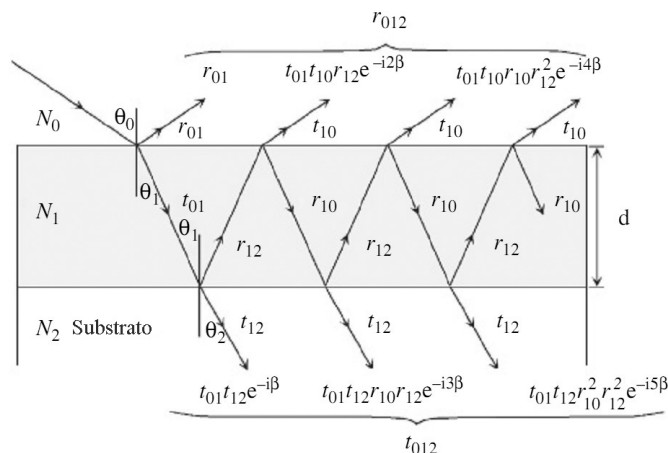


Figura 3.2: Esquema de uma estrutura de três camadas e os coeficientes de Fresnel envolvidos. (Adaptado de [23])

A equação anterior representa uma série infinita da forma $y = a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots$, pelo que pode ser reduzida a $y = a/(1 - r)$. Utilizando este facto, e, também, que $r_{01} = -r_{10}$ e $t_{01}t_{10} = 1 - r_{10}^2$ obtém-se

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{(-i2\beta)}}{1 + r_{01}r_{12}e^{(-i2\beta)}} \quad (3.8) \quad \beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos(\theta_1) \quad (3.9)$$

onde β expressa a diferença de fase entre as duas interfaces. Com o aumento do número de camadas a complexidade da formulação aumenta e este método torna-se impraticável. Uma forma alternativa reside na adopção de um sistema matricial de cálculo dos coeficientes de reflexão, que além da facilidade para efectuar o calculo manual, é também, extremamente conveniente do ponto de vista computacional, permitindo implementar rapidamente processos de cálculo para um qualquer número de camadas.

Considere-se a Figura 3.3 que representa um sistema de $m + 2$ camadas (+2 para incluir ambiente envolvente e substrato), paralelas e isotrópicas. O ambiente e substrato são denotados, respectivamente, por 0 e $(m + 1)$ com dimensão infinita.

As variáveis θ_j , d_j e N_j representam, respectivamente, o ângulo de incidência, a espessura e o índice de refração da j -ésima camada. Quando uma onda monocromática plana incidente, com ângulo θ_0 , interage com a estrutura, resultam ondas propagantes na direcção positiva e negativa de Z em cada interface. Sejam $E^+(z)$ e $E^-(z)$ respectivamente as ondas que se propagam segundo a direcção positiva e negativa do eixo Z , num plano arbitrário z dentro do primeiro meio material, para polarização s e p . Os campos em dois planos z' e z'' paralelos às interfaces estão relacionados por uma matriz S de dimensão 2×2 que descreve a influência da amostra na polarização da radiação electromagnética [22].

$$E(z') = SE(z'') \Leftrightarrow \begin{pmatrix} E^+(z') \\ E^-(z') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^+(z'') \\ E^-(z'') \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Posicionando z' e z'' , respectivamente, no ambiente (0) e no substrato ($m + 1$), a matriz

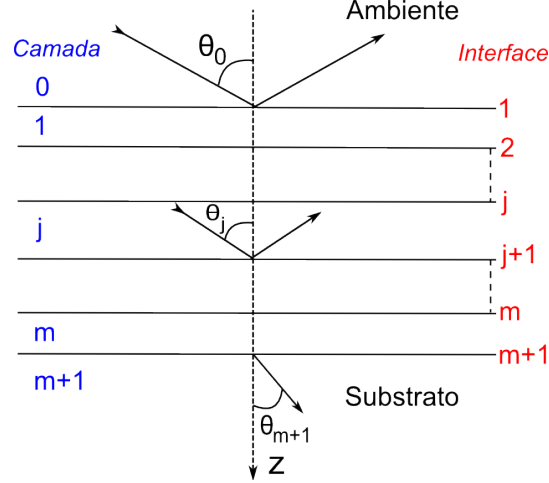


Figura 3.3: Esquema de uma estrutura de $m+2$ camadas e $m+1$ interfaces.

global S que representa as propriedades de reflexão e transmissão de toda o sistema é dada pelo produto de matrizes que representam as diversas interfaces e camadas. Efectuando multiplicações sucessivas e ordenadas convenientemente, obtém-se a matriz S que caracteriza as propriedades do sistema, equação (3.11) [22].

$$S = I_{01}L_1I_{12}L_2...I_{(j-1)j}L_j...L_mI_{m(m+1)} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Uma interface (I) entre dois meios a e b , e uma camada (L) de um meio b são expressas matricialmente através de [22]:

$$I_{ab} = \frac{1}{t_{ab}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ab} \\ r_{ab} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.12) \quad L_b = \begin{pmatrix} e^{i\beta} & 0 \\ 0 & e^{-\beta} \end{pmatrix}, \quad (3.13)$$

onde β é a diferença de fase entre interfaces definida anteriormente e r_{ab} e t_{ab} são os coeficientes de Fresnel para a reflexão e transmissão entre dois meios isotrópicos a e b . Note-se que não existe matriz L_{m+1} pois foi assumido que o substrato é infinito, o que implica que no substrato não existem ondas que se propagam na direcção negativa de Z . É importante notar que uma vez que a formulação para polarização s e p é distinta, também, existirá uma matriz S distinta para as duas componentes. Os coeficientes de Fresnel globais relativos a toda a estrutura, r_g e t_g , são expressos por

$$r_g = \frac{E^+(z_1)}{E^-(z_1)} = \frac{S_{21}}{S_{11}} \quad \text{e} \quad t_g = \frac{E^+(z_{m+1})}{E^-(z_1)} = \frac{1}{S_{21}}. \quad (3.14)$$

Consequentemente a equação fundamental da elipsometria vem

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \frac{r_{gp}}{r_{gs}} = \frac{\frac{S_{21}^p}{S_{11}^p}}{\frac{S_{21}^s}{S_{11}^s}} = \rho \quad (3.15)$$

3.2 Análise de Dados de Elipsometria

Para determinar as constantes ópticas e espessura, para sistemas de três ou mais camadas, é necessário utilizar optimização numérica para a inversão das equações, excepto para

alguns casos específicos. O cálculo dos parâmetros de interesse consiste no ajuste das curvas experimentais, Ψ_{exp} e Δ_{exp} , a um modelo teórico. Um modelo de camadas que representa a amostra é utilizado para calcular os parâmetros elipsométricos teóricos, Ψ_{mod} e Δ_{mod} , deixando os parâmetros de interesse, por exemplo, índice de refração e espessura, como variáveis dinâmicas que são ajustadas até que a diferença entre as curvas experimental e teórica tenha um valor estabelecido.

3.2.1 Função de Erro do Ajuste

A qualidade do ajuste, isto é, a quantificação da proximidade entre os dados experimentais e o modelo é avaliada através do χ^2 ,

$$\chi_{\Psi\Delta}^2 = \frac{1}{2N - M - 1} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{exp} - \Psi_i^{mod}}{\sigma_i^{\Psi}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{exp} - \Delta_i^{mod}}{\sigma_i^{\Delta}} \right)^2 \right], \quad (3.16)$$

onde σ representa o erro associado à medida. A forma de calcular a qualidade do ajuste não está contudo limitada a esta formulação. Os elipsómetros de modulação de fase modernos não medem directamente os valores de Ψ e Δ , mas sim os parâmetros I_s e I_c , abordados com maior pormenor na secção 5.2. Assim, é possível usar a equação (3.17), utilizada neste trabalho.

$$\chi_{IsIc}^2 = \frac{1}{2N - M - 1} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{Is_i^{exp} - Is_i^{mod}}{\sigma_i^{Is}} \right)^2 + \left(\frac{Ic_i^{exp} - Ic_i^{mod}}{\sigma_i^{Ic}} \right)^2 \right] \quad (3.17)$$

3.2.2 Modelos Para a Função Dielétrica

Para efectuar o cálculo dos parâmetros elipsométricos através de um modelo teórico, em elipsometria espectroscópica, é necessário conhecer a função dielétrica da amostra. Para descrever as propriedades ópticas de um material em função do comprimento de onda são utilizadas as chamadas equações de dispersão, que expressam o índice de refração (complexo ou não) em função do comprimento de onda. Se a função dielétrica de um dado material não for conhecida, no processo de análise de dados, é utilizada uma equação de dispersão para modelar o índice de refração em função do comprimento de onda.

Dependendo do tipo de material, diferentes relações de dispersão são empregadas. Para materiais dielétricos transparentes na região visível, normalmente é usada a equação de Cauchy ou Sellmeier. Para materiais pouco absorventes na região UV/VIS o modelo do oscilador de Lorentz é em geral utilizado [23]. Para materiais semicondutores amorfos o modelo de Tauc-Lorentz e Forouhi-Bloomer são muitas vezes aplicados. Para semicondutores cristalinos os modelos de Adachi, Kato-Adachi, Adachi-Forouhi são comumente aplicados [23]. Quando existe absorção por portadores livres, como nos metais, o modelo de Drude é geralmente utilizado [23].

Neste trabalho, o interesse centra-se em materiais não cristalinos e transparentes ou pouco absorventes na região do visível. Os modelos mais usuais para o cálculo do índice são o oscilador de Lorentz, a equação de Cauchy ou Sellmeier. Será apenas utilizado o modelo do oscilador de Lorentz, pois com quatro parâmetros descreve o índice de refração complexo, enquanto que nos outros dois modelos seriam necessárias pelo menos seis variáveis.

Modelo do Oscilador de Lorentz

O oscilador de Lorentz foi já abordado neste trabalho, pelo que partiremos da equação (2.8), de seguida recordada. Relembre-se, também, que $\varepsilon(\omega) = n(\omega)^2$.

$$\varepsilon = n(\omega)^2 = [n_R(\omega) + in_I(\omega)]^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2) + i\varepsilon_0 m_e \omega \Gamma} \quad (3.18)$$

Efectuado a simplificação $\omega_p^2 = Ne^2/\varepsilon_0 m_e$, sendo ω_p denominado frequência do plasma, obtém-se

$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma}. \quad (3.19)$$

Considerando os limites da função dielétrica a baixa (ε_s) e alta (ε_∞) frequência, pode escrever-se o modelo do oscilador de Lorentz como

$$\begin{cases} \varepsilon_s = \varepsilon(\omega \rightarrow 0) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2} \\ \varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \rightarrow \infty) = 1 \end{cases} \implies \varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}, \quad (3.20)$$

onde ε_∞ , ε_s , ω_0 e Γ são os parâmetros de ajuste. Relembre-se que estes parâmetros são, respectivamente, a constante dielétrica relativa a alta frequência, a constante dielétrica relativa estática, frequência de ressonância do oscilador e o factor de amortecimento.

No processo de análise pode não ser de interesse variar todos os parâmetros, pelo que é possível fixar $\Gamma = 0$ para forçar a transparência, ou $\varepsilon_\infty = 1$ para obrigar a que a contribuição para o índice da alta frequência seja 1.

Este modelo é aplicável apenas na região do visível. Uma extensão considerando mais osciladores, por exemplo mais dois, equação (3.21), é por vezes empregue para abranger uma região maior do espectro electromagnético, geralmente do ultravioleta ao infravermelho próximo.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \omega_{0,j}^2}{(\omega_{0,j}^2 - \omega^2) + i\Gamma_j \omega} \quad (3.21)$$

3.2.3 Aproximações de Meio Efectivo

Teorias de meio efectivo ou aproximações de meio efectivo (EMA do inglês *Effective Medium Approximation*) descrevem o índice de refração de materiais constituídos por dois ou mais componentes de diferentes índices de refração. O objectivo é determinar a função dielétrica de um material macroscopicamente homogéneo mas microscopicamente não homogéneo. Em elipsometria esta teoria é importante não só para modelar misturas de materiais mas, também, materiais porosos, rugosidade e, ainda, camadas com índice de refração dependente da profundidade. As duas relações mais utilizadas, Maxwell Garnett e Bruggeman, são abordadas em seguida.

Supondo que dois materiais não estão misturados à escala atómica, mas que o sistema consiste de pequenas inclusões esféricas, suficientemente grandes para possuírem a sua própria constante dielétrica ε_r^a , num meio hospedeiro ε_r^b , obtém-se uma aproximação de meio efectivo conhecida como Maxwell Garnett EMA [31, 32],

$$\frac{\varepsilon_r - \varepsilon_r^b}{\varepsilon_r + 2\varepsilon_r^b} = f_a \frac{\varepsilon_r^a - \varepsilon_r^b}{\varepsilon_r^a + 2\varepsilon_r^b}. \quad (3.22)$$

onde ε_r representa a constante dielétrica da mistura e f_a representa a fracção molar da fase a na mistura ($f_a + f_b = 1$).

Na expressão de Maxwell Garnett, quando f_a e f_b são próximos pode não ser claro qual é o meio hospedeiro, sendo que os resultados de ε_r são diferentes escolhendo o meio a ou b como hospedeiro. Para resolver este problema, Bruggeman introduziu uma mudança significativa na formula de Maxwell Garnett. As componentes passaram a ser tratadas de forma idêntica, isto é, considerou as inclusões como estando embebidas no próprio meio efectivo, $\varepsilon_r^h = \varepsilon_r$, obtendo, assim, a aproximação de meio efectivo de Bruggeman [32–34], equação (3.23).

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_r^a - \varepsilon_r}{\varepsilon_r^a + 2\varepsilon_r} + f_b \frac{\varepsilon_r^b - \varepsilon_r}{\varepsilon_r^b + 2\varepsilon_r} \quad (3.23)$$

Na Figura 3.4 é representado esquematicamente a assumção feita pelas teorias de Maxwell Garnett e Bruggeman.

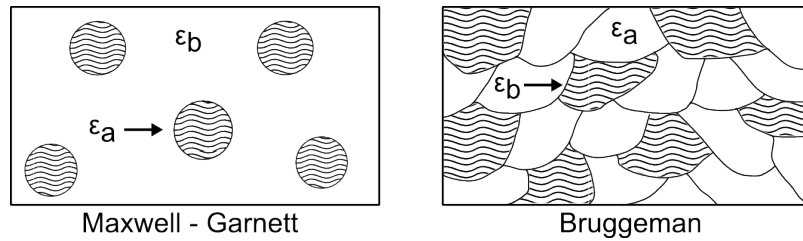


Figura 3.4: Esquema ilustrando a distinção entre as teorias de meio efectivo de Maxwell Garnett e Bruggeman.

As equações para misturas de dois materiais podem ser estendidas para um maior número de materiais, contudo, concretamente no caso da elipsometria, em geral não é recomendável a utilização de mais do que três materiais simultaneamente. Isto prende-se com o facto de a técnica ser indirecta, podendo surgir facilmente problemas de significância física dos resultados e de elevada correlação entre parâmetros de ajuste, se for utilizado um número excessivo de materiais.

3.2.4 Camadas Não Homogéneas

A técnica de elipsometria é adequada ao estudo de filmes finos não homogéneos, isto é, camadas cujo índice de refração varia com a espessura, $N(z) = n(z) - ik(z)$. O índice pode, também, ser expresso relativamente a um valor constante N_0 , somando uma variação em profundidade, $\Delta N(z)$, $N(z) = N_0 + \Delta N(z)$.

O tratamento de filmes não homogéneos em elipsometria pode ser dividido em três grupos, métodos que utilizam formulação apropriada derivada utilizando as equações de Maxwell [35–37]; discretização do sistema, a camada é dividida em várias sub-camadas [38–43]; algoritmos baseados na teoria de problemas inversos que implementam procedimentos iterativos com regularização [25, 44, 45].

O segundo grupo é a abordagem mais utilizada em elipsometria. Uma camada com um dado perfil $N(z)$ e espessura D é subdividida num número de sub-camadas G , com índice de refração fixo e espessura dada por $d_i = D/G$, Figura 3.5. É, também, possível efectuar a discretização atribuindo diferente espessura a cada sub-camada.

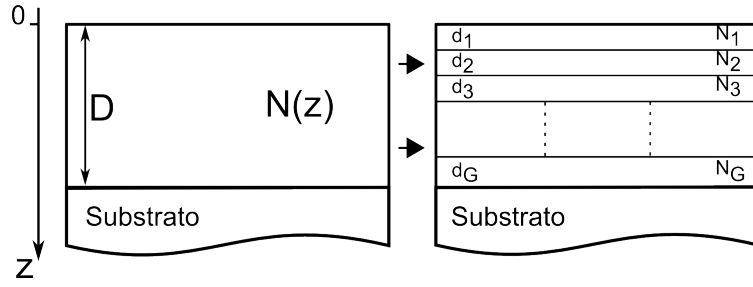


Figura 3.5: Representação esquemática da discretização de camadas num filme não homogêneo.

A existência de um perfil de índice de refração em profundidade pressupõe à partida a existência de dois materiais, mesmo sendo um deles o ar. Desta forma, o índice N_i de cada camada pode ser determinado utilizando teorias de meio efectivo, expressando a fracção volumica de um dos materiais em função da profundidade é construído o perfil. Para alguns sistemas, este método para determinação do perfil do índice pode não ser prático, por exemplo, com polímeros devido à complexidade da mistura. A alternativa é calcular directamente a variação $\Delta N(z)$ utilizando formulação matemática apropriada [39, 43].

3.2.5 Análise Multi-Modelo e Ângulo Variável

Uma característica de grande utilidade na análise de dados de elipsometria é a possibilidade de combinar dados experimentais de várias amostras. Considere-se, por exemplo, o caso em que se possui duas amostras, a e b , de um qualquer polímero depositado sobre um substrato de vidro. Pretende-se determinar o índice de refração do polímero e a espessura de cada amostra. É efectuada uma medida por elipsometria em cada uma das amostras. A análise pode ser abordada de duas formas: cada amostra é analisada individualmente, obtendo-se valores de índice de refração (curva de dispersão) e espessura para as amostras a e b separadamente; ou, alternativamente, pode ser utilizada análise multi-modelo combinando os dados de ambas as amostras, isto é, definindo computacionalmente o problema de forma a obter uma só curva de dispersão as duas espessuras.

O princípio apresentado anteriormente é extensível a muitas outras situações, por exemplo, uma amostra pode ser medida em diversos pontos e as medições combinadas para obter apenas uma espessura média e uma curva de dispersão, ou as várias espessuras em separado e uma curva de dispersão. Outra possibilidade é efectuar a medição de uma amostra usando diferentes ângulos de incidência (elipsometria espectroscópica de ângulo variável) e combinar as curvas experimentais no mesmo processo de optimização.

As vantagens inerentes as estes processos de análise são diversas. O facto de as espessuras das amostras serem diferentes, ou o ângulo de incidência da luz na amostra variar, proporciona que a informação contida nos espectros experimentais é diferente para as diferentes situações. Assim, a combinação de diferentes medidas leva a uma redução de ambiguidade na selecção de parâmetros. Relembre-se que este é um processo de análise inverso, onde os parâmetros não são obtidos directamente, logo a adição de mais informação é vantajosa. Outro efeito prático é a redução de correlação entre parâmetros, isto é, a interdependência entre os parâmetros em optimização [46–48].

3.2.6 Despolarização

Foi visto anteriormente que elementos ópticos podem ser representados pelas matrizes de Jones e Muller. Uma amostra é, também, um sistema óptico que possui representação matricial. Amostras que não despolarizam, isotrópicas ou anisotrópicas, podem ser representadas pelos dois tipos de matrizes; enquanto que amostras que despolarizam são representadas apenas pela matriz de Muller. Para amostras isotrópicas, como aquelas estudadas neste trabalho, as matrizes de Jones e Muller são, respectivamente, [22,23]

$$S_{iso} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad M_{iso} = \begin{bmatrix} 1 & -Ic' & 0 & 0 \\ -Ic' & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Ic & Is \\ 0 & 0 & -Is & Ic \end{bmatrix}, \quad (3.24)$$

onde $Is = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$, $Ic = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ e $Ic' = \cos(2\psi)$. Se a amostra actua como despolarizador, todos os elementos da matriz de Muller são multiplicados pelo grau de polarização p , com $p = \sqrt{(Ic^2 + Is^2 + Ic'^2)}$ [23].

Despolarização do feixe de luz polarizada incidente é algo que pode ocorrer por diversas razões em elipsometria, por exemplo, devido a rugosidade acentuada na superfície da amostra ou espessura não homogénea na região iluminada para colecção de dados. Neste trabalho, o segundo exemplo referido é um ponto de interesse, pois, como será evidenciado em capítulos subsequentes, na região de gravação dos guias de onda em canal (iluminada por radiação) existe uma alteração na morfologia da superfície do filme, resultando em não homogeneidade da espessura.

O sinal integrado pelo detector representara uma média das várias espessuras iluminadas pelo ponto de medida. Este facto pode, até uma certa medida, ser reproduzido numericamente no tratamento de dados considerando uma distribuição probabilística de espessuras, dentro de um dado intervalo, no local de medida e efectuando o integral sobre esse intervalo [49]. A distribuição de espessura é dada por:

$$\omega(d) = \begin{cases} 1/2\sigma & \text{para } |d - d_{med}| \leq \sigma \\ 0 & \text{para } |d - d_{med}| > \sigma, \end{cases} \quad (3.25)$$

onde $\omega(d)$ é a probabilidade de uma dada espessura d ocorrer, σ define a extensão do intervalo de espessura a considerar e d_{med} é a espessura média. A distribuição de probabilidade anterior representa uma distribuição uniforme.

No processo de optimização são calculados parâmetros elipsométricos para as diferentes espessuras d e, seguidamente, é efectuado o integral tendo em conta a probabilidade atribuída a cada valor, que neste caso em particular é a mesma. O integral é então,

$$\mathbf{I}_x = \sum_{m=1}^n I_x(d_m)\omega(d_m)\delta_m, \quad (3.26)$$

com $x = C, S$ e n é o número total de espessuras no intervalo $[d - \sigma, d + \sigma]$. Note-se que $\sum_{m=1}^n \omega(d_m)\delta_m = 1$. Na equação anterior \mathbf{I}_x define uma curva teórica que pode ser considerada como a curva global resultante da distribuição de espessuras. É esta curva, \mathbf{I}_x , que é posteriormente comparada com a medida experimental para calcular o erro.

4 Algoritmos de Optimização

Optimiza o matemática refere-se ao processo de encontrar extremos de funções, máximos ou mínimos, para resolver problemas. Mais concretamente, procura-se a solução p^* , de um conjunto de soluções possíveis P , que maximiza ou minimiza o valor de uma dada função objectivo $F(p)$, que expressa o problema em análise. Neste trabalho, será considerado apenas o problema de minimização. Não obstante, o problema de maximização de $F(p)$ pode ser tratado como a minimização de $-F(p)$.

A optimização pode ser dividida em dois grupos fundamentais, global e local. A descrição matemática do problema de optimização global é dada pela Definição 4.1 [50].

Definição 4.1 (Optimização Global). *Dada a função $F(p) : R^n \rightarrow R$ com $p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$, encontre a solução p^* no espaço de soluções R^n que minimiza o valor de F .*

A resolução deste problema é de elevada complexidade, pelo que, em geral, os métodos de optimização estão vocacionados para o problema de optimização local que fornecem um mínimo dentro de uma certa região do espaço de soluções P . Matematicamente este problema é expresso pela Definição 4.2 [50].

Definição 4.2 (Optimização Local). *Dada a função $F(p) : R^n \rightarrow R$ com $p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$, encontre a solução p^* tal que $F(p^*) \leq F(p)$ para $\|p - p^*\| < \delta$, onde δ define o tamanho da região em R^n .*

Um problema de grande importância no campo da optimização, e, particularmente neste trabalho, é o problema de mínimos quadrados. Este consiste em encontrar o valor dos parâmetros de uma função objectivo que permite obter o melhor ajuste a um conjunto de observáveis (x_i, y_i) com $i = 1, \dots, m$ sendo que x_i   a variável independente e y_i   a variável dependente. A descrição matemática do problema é apresentada na Definição 4.1 [50, 51].

Definição 4.3 (Problema de Mínimos Quadrados). *Dada a função $F(p, x) : R^n \rightarrow R$ com $p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ e a x a variável independente, encontre a solução local p^* que minimiza o valor $S = \sum_{i=1}^m r_i^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - F(p^*, x))^2$.*

O vector r é denominado de residuo e representa a diferença entre os observáveis e o modelo definido pela função F , ao quadrado. Problemas de mínimos quadrados dividem-se em duas categorias fundamentais, lineares, que possuem soluções bem conhecidas, e não lineares, resolvidos usando processos iterativos guiados, em cada iteração, pelo Jacobiano e Hessiana do problema. Os três problemas definidos anteriormente podem ou não estar sujeitos a constrangimentos nos valores que as variáveis no vector x tomam, sendo estas duas situações denominadas respectivamente de optimização constrangida e não constrangida.

De seguida será abordada em maior detalhe a optimização global e local e possíveis algoritmos de resolução, tendo em vista a aplicação concreta a este trabalho.

4.1 Optimização Local

Elipsometria espectroscópica é intrinsecamente um problema de mínimos quadrados. São medidas as curvas experimentais $I_{exp}(\lambda)$, os observáveis, e pretende-se ajustar um dado modelo $I_{mod} = F(p, \lambda)$ (aqui tratado como uma caixa negra) que descreve a amostra, e, tem como

entrada um vector de parâmetros a ajustar, \mathbf{p} , e, o comprimento de onda, λ , retornando uma curva, I_{mod} , que se pretende que coincida como a curva experimental.

Os métodos mais famosos de resolução de mínimos quadrados não lineares são o método gradiente descendente (ou passo descendente), método de Gauss-Newton e Levenberg - Marquardt. Todos estes algoritmos executam optimização local e requerem a introdução de um vector inicial de parâmetros, a partir do qual o algoritmo inicia a busca. O método de Levenberg - Marquardt é, provavelmente, o algoritmo de mínimos quadrados mais utilizado devido à sua robustez, sendo portanto o escolhido neste trabalho para efectuar o ajuste de modelos de camadas aos dados experimentais. A base deste como de muitos outros métodos de optimização local é método de Newton. Na sua forma multidimensional este é expresso por [51]

$$Hh^T = g, \quad (4.1)$$

onde H é a matriz de segunda derivadas, matriz Hessiana, e g é o vector gradiente, vector de primeiras derivadas, e T designa a transposta, isto é, g e h são verticais. A equação 4.1 é um sistema de equações lineares que pode ser resolvido computacionalmente.

A solução para o problema é dada iterativamente por $p_{k+1} = p_k + \gamma h$, onde $0 < \gamma \leq 1$ é uma constante introduzida quando o algoritmo mostra problemas de divergência, isto é, quando não converge (reduz o valor de F). Esta constante permite reduzir o tamanho do passo a cada iteração, ajudando a encontrar uma direcção em que o valor da função decresça.

Quando a variável r é uma medida experimental, as equações do gradiente e Hessiana são [51]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left(\frac{y_i - F(p, x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (4.2)$$

$$g_j = \frac{\chi^2}{\partial p_j} = -2 \sum_{i=1}^m \frac{[y_i - F(p, x_i)]}{\sigma_i} \frac{\partial F(p, x_i)}{\partial p_j} \quad (4.3)$$

$$H_{jk} \approx 2 \sum_{i=1}^m \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial F(p, x_i)}{\partial p_j} \frac{\partial F(p, x_i)}{\partial p_k} \right] \quad (4.4)$$

onde σ é o erro experimental associado à medição. Note-se que o gradiente e a Hessiana podem ser expressos por $g = 2J^T r$ e $H \approx 2J^T J$ respectivamente, onde $J_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial p_j}$ são as entradas do Jacobiano. O termo de segunda ordem na expressão da Hessiana é ignorado considerando que este é muito menor que o termo de primeira ordem [51]. Este facto reduz significativamente o tempo de cálculo, pois é utilizado o Jacobiano para aproximar a Hessiana, não sendo efectivamente necessário calcular numericamente a segunda derivada. O método de Levenberg-Marquardt é expresso pela equação (4.5) [51].

$$(J^T J - \mu \text{diag}(J^T J))h = J^T r \quad (4.5)$$

Apesar de elipsometria espectroscópica ser intrinsecamente um problema de mínimos quadrados, podem também ser utilizados algoritmos de minimização convencionais (entenda-se não dedicados a mínimos quadrados), como Nelder-Mead Simplex, métodos BFGS (Broyden - Fletcher - Goldfarb - Shanno), métodos de Ponto Interior, entre outros. Para tal é efectuada a comparação com os dados experimentais dentro da função F , retornando esta um valor real, dado, por exemplo, pela equação (3.17), em vez do vector do modelo, I_{mod} .

4.2 Optimização Global

O problema de optimização global é consideravelmente mais complexo do que optimização local, pois pretende-se encontrar o mínimo absoluto de uma função num dado espaço. Em geral, este espaço apresenta topologias complexas, com vários máximos e mínimos locais, sendo difícil garantir que um algoritmo de optimização local atinge o mínimo absoluto. A possibilidade de se atingir o mínimo global é fortemente dependente do ponto inicial fornecido ao algoritmo local. Em problemas reais esta dependência traduz-se, fundamentalmente, na necessidade de conhecer bem o problema em estudo e as suas condições, de modo a estimar uma boa solução inicial.

A principal desvantagem dos algoritmos de optimização local para problema complexos em que se pretende obter o mínimo global é o facto de estes serem guiados pelo gradiente na procura da solução, que pode levar ao encontro de mínimos locais. Por este motivo, a maior parte dos algoritmos ditos de optimização global são do tipo estocásticos ou meta-heurísticos. É importante notar que este tipo de algoritmos não garante que será encontrado o mínimo global, mas a probabilidade de tal acontecer é consideravelmente superior, pelo que este tipo de métodos suscitam um grande interesse nos dias de hoje [50]. Outra característica que torna este tipo de algoritmos interessantes é a possibilidade de efectuar optimização multi-objectivo, conceito que será convenientemente abordado mais adiante.

Alguns dos algoritmos mais conhecidos são o método de Monte Carlo, que   do tipo estocástico, arrefecimento simulado (ou em inglês *simulated annealing*), algoritmos evolutivos que são do tipo meta-heurístico, como por exemplo algoritmos genéticos, evolução diferencial e enxame de partículas (em inglês *particle swarm*) [50,52].

Neste trabalho, foram escolhidos os algoritmos genéticos como optimizador global. Algoritmos genéticos são uma família de modelos computacionais inspirados pelos princípios evolutivos observados na natureza, fundamentalmente no conceito de sobrevivência do mais apto ao longo de sucessivas gerações. Um algoritmo genético consiste numa população de indivíduos, soluções possíveis para um dado problema, que através de regras de selecção e cruzamento apropriadas desses indivíduos, utilizando os chamados operadores genéticos,   evoluída ao longo de sucessivas gerações de forma minimizar o valor da função objectivo [52].

4.3 Optimização Multi-objectivo

Optimização multi-objectivo ou multi-critério define-se como o problema de encontrar um vector de variáveis de decisão que optimiza simultaneamente duas ou mais funções objectivo. Matematicamente o problema é formulado da forma apresentada na Definição 4.4 [53]:

Definição 4.4 (Optimização Multi-objectivo). *Dado o vector de decisão $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ no espaço de decisão \mathbf{P} , encontre o vector \mathbf{p}^* que minimiza um dado conjunto de k funções objectivo $F(\mathbf{p}) = [f_1(\mathbf{p}), \dots, f_k(\mathbf{p})]$, no espaço objectivo \mathbb{F} , com $f_k(\mathbf{p}) : R^n \rightarrow R$, para todos os k , sob constrangimentos de igualdade ou desigualdade.*

Para este tipo de problemas raramente existe uma solução particular \mathbf{p}^* que retorna valores óptimos para todas as funções objectivos, pois para problemas reais é comum as funções objectivo conflituarem entre si. Uma solução é um compromisso entre as várias funções, isto é,   uma solução que satisfaz todas as funções objectivo a um nível aceitável sem

ser *dominada* por qualquer outra solução [53]. Supondo que se pretende minimizar todas as funções objectivo, o conceito de dominância é expresso pela Definição 4.5 [53]:

Definição 4.5 (Dominância de Pareto). *Uma solução x é dito que domina uma outra solução y , ($x > y$), se, e apenas se, $f_i(x) \leq f_i(y)$ para $i = 1, \dots, k$, e $f_j(x) < f_j(y)$ para pelo menos uma função objectivo j .*

Por outras palavras, uma solução é dita Pareto-ótima se não existe um outro vector solução que melhore (diminua) o valor de uma função objectivo sem piorar (aumentar) o valor de outra. Uma solução é dita Pareto-ótima se não é dominada por nenhuma outra. Em geral, este conceito não retorna uma única solução ótima mas sim um conjunto de soluções, pois frequentemente é possível encontrar diversos compromissos entre as várias funções objectivo. Este grupo composto apenas por soluções não dominadas é chamado de Conjunto Ótimo de Pareto e projectam no espaço objectivo a chamada frente de Pareto (valores das funções objectivo). Para determinar a Frente de Pareto e guiar a evolução do algoritmo genético têm sido propostas diversas estratégias. Uma revisão dos principais algoritmos genéticos para optimização multi-objectivo pode ser encontrada em [53]. Um dos algoritmos mais populares é o NSGA-II (da língua inglesa *Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II*, em português “Algoritmo Genético Baseado num Ordenamento Não-Dominado”) [54]. Este não é actualmente o mais eficiente, contudo a sua relação desempenho/rapidez de execução torna-o um dos mais utilizados, sendo portanto uma escolha adequada para este trabalho. Relativamente à sua implementação, descrita em [54], será apenas referida uma modificação efectuada.

Em elipsometria, é, em geral, possível estimar intervalos de valores para os parâmetros pretendidos, quer com base em estudos prévios ou comparações, como, também, pelas condições do problema. Assim, nas etapas de cruzamento e mutação, foi introduzido relativamente ao algoritmo NSGA-II original, um procedimento para gerir constrangimentos de igualdade. Esta é uma área largamente estudada no campo dos algoritmos genéticos [55]. Existem duas formas tradicionais de lidar com este problema, métodos de penalidade e operadores de reparação. O primeiro consiste em alterar o valor de aptidão de cada indivíduo, piorar se este está fora dos limites definidos e melhorar se está dentro dos limites. No segundo, valores fora dos limites são substituídos por outros que respeitem os constrangimentos. Neste trabalho será utilizado um operador de reparação. Cada novo descendente gerado por cruzamento ou mutação é testado para verificar se algum dos parâmetros que o compõem está fora dos limites, caso exista, este é substituído pela média aritmética do correspondente valor dos dois progenitores. A população inicial será gerada dentro dos intervalos fornecidos pelo utilizador, pelo que a cada geração está garantido que parâmetros reparados usando a média aritmética dos dois progenitores estarão sempre dentro dos limites. Se um indivíduo regenerado possuir baixa aptidão será penalizado e rejeitado pelo algoritmo de forma natural.

4.4 Optimização Multi-Objectivo Aplicada a Elipsometria

O uso de optimização global em elipsometria não é novo. Foram já reportados diversos trabalhos onde se faz uso de AG's [56–61] ou arrefecimento simulado [58–60, 62], em combinação com optimização local. O uso de AG's por si só para problemas em elipsometria de comprimento de onda único, também, já foi reportado [63]. Mais recentemente foi apresentado o uso de enxame de partículas [64]. Todos os trabalhos supra referidos fazem uso de optimização global de objectivo único. Os algoritmos são aplicados a problemas teste, reais

ou fictícios, mostrando que métodos que combinam a capacidade da optimização global com a exactidão de optimização local num algoritmo híbrido são vantajosos na análise. Este tipo de optimização é particularmente útil para situações com um número de parâmetros elevado (maior do que 8), ou, quando o índice de refração é parametrizado por equação de dispersão, como por exemplo o modelo de Lorentz. Permite acelerar a pesquisa e ajuda a encontrar a melhor solução, mesmo com um número de parâmetros elevados mesmo e uma solução inicial de baixa qualidade [56]. Outra vantagem é a possibilidade de definir intervalos para todos os parâmetros, eliminando a necessidade uma solução inicial.

Com vista à extensão das referidas vantagens, neste trabalho, é introduzido o conceito de optimização multi-objectivo em problemas de análise elipsométrica. Além de manter os benefícios supra referidos, esta nova técnica permite, durante a optimização, uma selecção das melhores soluções de forma menos ambígua. Ambiguidade nesta situação refere-se ao facto de que, dado ser efectuada análise inversa, ocorrerem situações em que um determinado χ^2 pode ser obtido por diversas combinações de valores dos parâmetros em estudo. O algoritmo multi-objectivo tende a reduzir este efeito, como será evidenciado mais adiante. Com a combinação proposta, algoritmo genético multi-objectivo (AGMO) seguido de optimização local, uma redução do tempo de cálculo é também realizável.

Este conceito pode ser aplicado em análise multi-amostra, multi-ângulo, análise elipsométrica em conjunto com reflectância, transmitância ou análise envelope. Apesar de estes casos possíveis de aplicação soarem como restritivos, de facto não o são, a análise multi-amostra e multi-ângulo são situações muito comuns em elipsometria. A generalidade dos elipsómetros modernos está capacitada para efectuar medidas a vários ângulos.

Considere-se, por exemplo, o caso em que se possui duas amostras, 1 e 2, do mesmo material, mas com espessuras diferentes do filme de interesse. Usando OMO a cada amostra pode ser atribuída uma função objectivo. Se se pretende determinar o índice de refração do material e a espessura de cada amostra, os parâmetros de optimização relativos ao índice de refração são partilhados entre as duas funções objectivo e a espessura do filme 1 e 2 é utilizada apenas pela respectiva função objectivo. Da mesma forma, se uma amostra for medida a diferentes ângulos de incidência, a cada ângulo corresponderá uma função objectivo, sendo os parâmetros de ajuste iguais para todas as funções objectivo.

Outra possibilidade de aplicação é o caso em estão disponíveis dados de transmitância ou reflectância obtidos externamente. Neste caso, aos dados elipsométricos é atribuída uma função objectivo e aos dados de reflectância, por exemplo, é atribuída outra função objectivo. É possível, também, efectuar análise envelope do espectro de reflectância combinada com análise elipsométrica.

Os três casos anteriormente descritos, usando optimização global tradicional, são tratados combinando os erros entre curvas experimentais e teóricas, isto é, somando-os num único valor. A informação dos vários problemas é condensada num único valor de adaptação. Com os procedimentos anteriormente descritos as curvas experimentais de cada medição são tratadas de forma independente no processo de pesquisa global inicialmente executado pelo AGMO, o que trará, em princípio, melhorias na selecção das melhores soluções, reduzindo a ambiguidade na selecção.

5 Caracterização de Guias de Onda Planares e em Canal Por Elipsometria em Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos

5.1 Síntese e Processamento do Híbrido Orgânico-Inorgânico

Materiais híbridos podem ser divididos em duas categorias, delimitadas pelo tipo de interacção molecular entre a parte orgânica e inorgânica. Os chamados híbridos de classe I apresentam interacções do tipo de Van der Waals, pontes de hidrogénio ou interacção electrostática fraca. Híbridos de classe II apresentam interacções do tipo covalente entre os componentes. Estes podem ainda ser agrupados de acordo com a sua estrutura. Baseado na reacção entre os componentes são classificados como modificadores da rede (rede inorgânica é modificada pela parte orgânica), construtor da rede (a parte orgânica e inorgânica são parte integrante do sistema estando ligados uma à outra) e rede funcionalizadora (grupos funcionais reactivos são incorporados no sistema) [4].

O material híbrido utilizado neste trabalho pertence à classe II. As amostras foram preparadas a partir de híbridos denominados di-ureiapropiltrietóxisilano (d-U(600)), contendo ácido metacrílico (*McOH*) e tetrapropóxido de zircónio ($Zr(OPr^n)_4$), *ZrOMc*, denominado como “di-ureiasil modificado por oxo-agregados de zircónio” [3, 7, 10]. A estrutura molecular destes componentes é apresentada na Figura 5.1. A síntese foi efectuada, usando método sol-gel, em estreita colaboração com o Doutor Edison Pecoraro do Instituto de Telecomunicações, da Universidade de Aveiro.

Os di-ureiasil são materiais já utilizados para produção de guias de ondas, apresentando características como estabilidade mecânica, térmica e transparência óptica aceitáveis para a produção destes dispositivos [3, 7, 10].

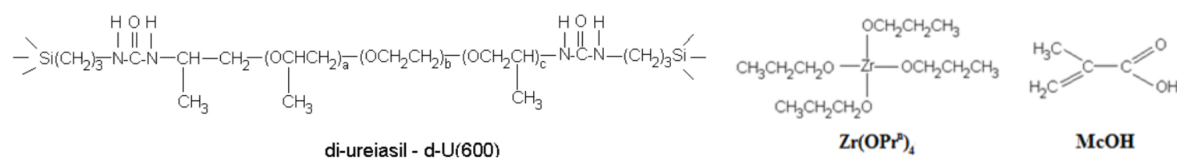


Figura 5.1: Estrutura molecular do d-U(600).

A incorporação de tetrapropóxido de zircónio (40% e 60% molar) modificado com ácido metacrílico tem como objectivo o controlo do índice de refração. O ácido metacrílico é utilizado para estabilização do tetrapropóxido de zircónio, que, quando em ambiente húmido, tende a oxidar e precipitar. A dependência do índice de refração com a concentração de zircónio e a sua influência na propriedade óptica do material foi já investigada em diversos trabalhos [3, 7, 10, 65, 66]. O ácido metacrílico é, também, adicionado para tornar o material híbrido sensível à luz UV, permitindo a gravação de dispositivos ópticos, como guias em canal e redes de Bragg. Quando o híbrido é exposto à radiação UV ocorre a polimerização da ligação covalente dupla $C=C$, que é quebrada. O resultado é uma densificação do material na região exposta, originando um aumento do índice de refração relativamente ao restante material [3].

5.2 Técnicas Experimentais

Escrita Directa Por Laser UV

A gravação dos guias de ondas em canal foi efectuada, utilizando a técnica de escrita directa por *laser* UV. Nesta técnica, um feixe *laser* UV é focado na amostra utilizando uma objectiva apropriada. A concentração de energia no ponto de focagem favorece a polimerização do ácido metacrílico, densificando o material na região de focagem, o que origina aumento do índice de refração.

O aparato experimental é constituído por um *laser* UV pulsado (Coherent-Bragg Star Industrial V2.0) a operar a $248nm$ que permite impulsos com frequência entre 1 e $1000Hz$. O feixe *laser* é encaminhado para uma objectiva (Thorlabs-LMU-15X-248), através de um espelho (Linos Photonics-G340723000). Com o auxílio de um posicionador é possível controlar a distância da objectiva à amostra, e, assim, focar convenientemente o feixe na mesma. A amostra é deslocada por dois estágios de translação (Newport-MFA-CC) que são controlados através dum controlador (Newport-XPS), para ajuste da velocidade de varrimento e posição do feixe sobre a amostra. Um esquema do sistema de gravação é apresentado na Figura 5.2.

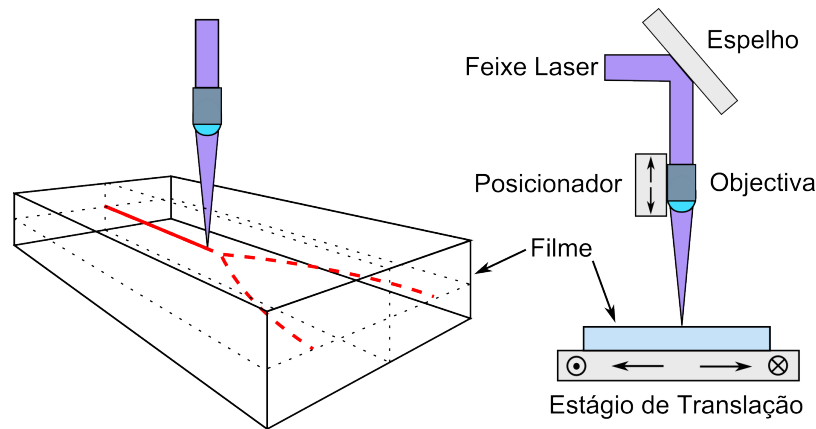


Figura 5.2: Esquema do sistema e processo de gravação directa por *laser* UV.

Os canais foram gravados utilizando frequência de pulso $900 Hz$, energia de $7,5 \times 10^{-5} J$ por pulso e velocidade de translação de $0,1 mm.s^{-1}$. A gravação dos guias foi efectuada no Laboratório Associado Instituto de Telecomunicações na Universidade de Aveiro.

Elipsómetro

Um elipsómetro é constituído por 4 grupos de componentes, fonte luminosa, gerador de estado de polarização (GEP), detector de estado de polarização (DEP) e detector, Figura 5.3. O elipsómetro utilizado (Horiba Scientific AutoSE) permite a medição no intervalo de comprimentos de onda $[440; 850]nm$ com um ângulo de incidência de $69,80^\circ$. Este elipsómetro é do tipo de modulação de fase, o sistema GEP é constituído por um polarizador, modulador de cristais líquidos, uma placa $\lambda/4$, e outro modulador de cristais líquidos. Este sistema polariza a radiação incidente na amostra. O DEP possui os mesmos componentes do GEP. O GEP funciona como analisador do estado de polarização da radiação reflectida pela amostra. O detector varre a gama de comprimentos de onda $[440; 850]nm$.

O objectivo do elipsómetro é medir os coeficientes da matriz de Muller. A intensidade medida no detector é uma combinação linear dos elementos da matriz de Muller, equação

(5.1), onde S_{GEP} é vector de Stokes do estado de polarização reflectido pela amostra e S_{DEP} é vector de Stokes do estado de polarização incidente na amostra. Estes dois vector de Stokes são o resultado da multiplicação de matrizes e vectores que descrevem o sistema gerador e analisador da polarização.

$$I = S_{DEP} M_{iso} S_{GEP} \quad (5.1)$$

A intensidade medida pelo detector deste equipamento é dada por [67]:

$$I(t) = I[I_0 + Is \sin(\delta_0 + A_m \sin(\omega t)) + Ic \cos(\delta_0 + A_m \sin(\omega t))], \quad (5.2)$$

onde A_m é a amplitude de modulação, ω a frequência de modulação e δ_0 é a bi-refringência do modulador. A intensidade I é um factor que engloba a intensidade da lâmpada, reflectividade da amostra e a transmissão dos elementos ópticos. A equação anterior mostra o porquê de ter sido preferida a utilização dos parâmetros Is e Ic face ao tradicional Ψ e Δ , os elipsómetros de modulação de fase permitem obtêm os primeiros como coeficientes de Fourier da intensidade que atinge o detector, sendo os segundos posteriormente obtidos a partir dos primeiros. As equações para conversão são $Is = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$ e $Ic = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ [67]. O equipamento fornece o parâmetro experimental relativamente ao grau de polarização, p_{exp} .

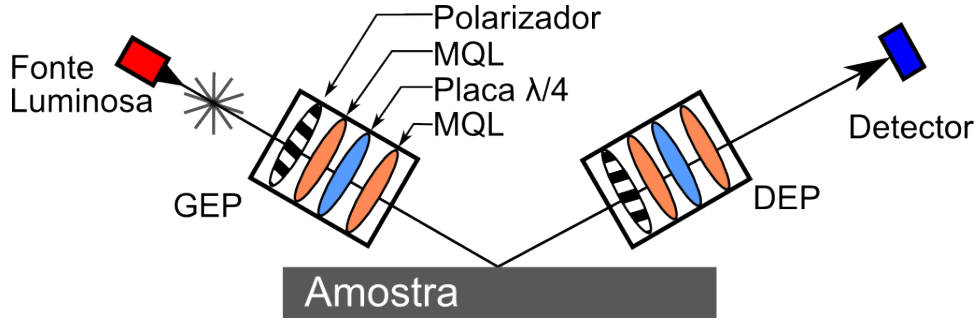


Figura 5.3: Esquema dos componentes do elipsómetro de modulação de fase.

Cálculo de Erros em Elipsometria

Em geral, a determinação do erro associado a uma medida pode ser efectuada através de formulação apropriada para a propagação de erro usando derivadas parciais. No caso de elipsometria a questão é mais complexa, pois, sendo um método indirecto, não é possível o cálculo de erros pelo método tradicional. A isto acresce, ainda, o facto de o processo de análise consistir no ajuste de um modelo aos dados experimentais, isto é, é necessário considerar o erro associado aos parâmetros, além do valor experimental.

Em elipsometria o cálculo de erros é efectuada utilizando componentes internas ao processo de optimização numérica, nomeadamente a Hessiana. Considere-se a equação (4.4), a aproximação da Hessiana utilizada nos algoritmos de optimização local. A partir da aproximação da Hessiana, dividindo por 2, obtém-se a chamada matriz de curvatura, $\alpha = \frac{1}{2}H$ [51]. Para o caso específico da elipsometria, a matriz de curvatura é expressa em termos dos parâmetros elipsométricos Ψ e Δ [68], ou Is e Ic , equação 5.3.

$$\alpha = \sum_{i=1}^m \left[\frac{1}{\sigma_{Is,i}^2} \frac{\partial Is_i^{mod}}{\partial p_j} \frac{\partial Is_i^{mod}}{\partial p_k} + \frac{1}{\sigma_{Ic,i}^2} \frac{\partial Ic_i^{mod}}{\partial p_j} \frac{\partial Ic_i^{mod}}{\partial p_k} \right] \quad (5.3)$$

Pela equação anterior, observa-se que é requerido o erro dos pontos experimentais Is e Ic para cada comprimento de onda. Se os erros não estiverem disponíveis individualmente para cada

comprimento de onda, pode, também, ser utilizado o mesmo valor para todos os pontos. No caso deste trabalho o equipamento não permite obter o erro de I_s e I_c para cada comprimento de onda medido, estando apenas disponível o valor médio. Segundo o fabricante os valores são $I_s \pm 0,01$ e $I_c \pm 0,01$.

No final do processo de optimização, a partir da matriz α , equação (5.3), é calculada a matriz de covariância $C = \alpha^{-1}$ [68]. A covariância é uma medida do quanto duas variáveis se alteram em conjunto, isto é, é uma medida da interdependência entre variáveis, exprimindo, ao alterar o valor de uma, a influência nas restantes. Usando C são obtidos os erros de cada parâmetro e a chamada matriz correlação. A matriz de covariância e correlação diferem na medida em que na primeira cada elemento possui unidades dadas pelo produto das unidades individuais dos dois parâmetros respectivos, enquanto a matriz de correlação é adimensional. O intervalo de 90% de confiança para as variáveis em ajuste, σ_p , é dado pela equação 5.4, onde σ representa o desvio padrão [68].

$$\sigma_p = 1,645 \times \sigma = 1,645 \times \sqrt{C_{ii}} \quad (5.4)$$

A matriz de correlação, $Corr$, é calculada dividindo cada elemento de C pelo produto dos desvios padrão das variáveis que compõem o elemento de C , daí resultando a adimensionalidade. Recorde-se que cada elemento de C é a covariância entre duas variáveis.

$$Corr_{ik} = \frac{C_{ik}}{\sigma_i \sigma_k} \quad (5.5)$$

Cada elemento de $Corr$ toma valores no intervalo $[-1, 1]$, sendo que -1 indica não correlação entre dois parâmetros e 1 indica forte correlação. Como último apontamento note-se que $Corr$ é uma matriz simétrica em que a sua diagonal é composta apenas pelo valor unitário.

Um programa para análise de dados - EllipsoAnalyser

O elipsómetro disponível na Universidade de Aveiro está acompanhado de uma aplicação adequada para efectuar a análise de dados experimentais. Contudo, no âmbito deste trabalho, foi implementada uma aplicação para efectuar o tratamento, pois neste trabalho existiu a necessidade de testar diversos algoritmos de optimização numérica, nomeadamente, os algoritmos genéticos. Também as possibilidades para análise de camadas não homogéneas apresentadas pelo programa que acompanha o elipsómetro são limitadas, utilizando apenas teorias de meio efectivo. O desenvolvimento de uma aplicação própria permite a introdução de outros métodos de análise de dados para além da forma padrão.

A aplicação informática foi desenvolvida em linguagem MATLAB[®] devido às capacidades gráficas desta plataforma e ao extenso número de funções matemáticas pre existentes.

Relativamente ao tipo de análise, é possível efectuar análise padrão, usando equações de dispersão, análise da função envelope [69], utilizar regularização [70, 71] e um procedimento dedicado especificamente para filmes espessos transparentes [72].

Funções de dispersão como Cauchy, Lorentz ou Sellmeier estão implementadas. Permite o uso de camadas composta por dois materiais, através da utilização de equações de meio efectivo de Bruggemann e Maxwell Garnett, permite a construção de camadas não homogéneas usando equações de meio efectivo ou calculando directamente a variação com a profundidade, usando perfil linear, Gaussiano, exponencial ou degrau. É, também, possível efectuar análise considerando a despolarização resultante de não homogeneidade da espessura na área de medição.

Relativamente aos algoritmos de optimização disponíveis, para optimização local existe o algoritmo de Levenberg-Marquardt (com implementação própria), Ponto Interior com Hessiana calculada por BFGS e Nelder-Mead Simplex (ambos disponíveis no MATLAB®). Relativamente à optimização global, foram implementados algoritmos genéticos de objectivo único e multi-objectivo. Os algoritmos locais podem ser utilizados por si só, ou combinados com um dos algoritmos globais em duas formas possíveis, global seguida de local, ou incorporação de passos de optimização local no algoritmo global.

A aplicação utilizada uma base de dados de materiais. Cada material consiste de um ficheiro onde consta, por exemplo, informação relativa à equação de dispersão, o valor dos parâmetros da mesma, o intervalo de comprimento de onda (ou energia) onde estes são válidos. Para definir um material é, também, possível utilizar ficheiros onde constem três colunas de dados, comprimento de onda, parte real e parte imaginária do índice de refração.

A construção de modelos é efectuada através de ficheiros de texto. O programa está capacitado para análise simples, multi-modelo com partilha de parâmetros entre modelos, e análise em sequência (o mesmo modelo de camadas aplicado em sequência a uma série de medidas experimentais). Em análise multi-modelo existe a possibilidade de considerar o índice de refração de uma ou mais camadas como um incremento, δn , relativamente a outra camada, entenda-se $N_2 = N_1(\lambda) + \delta n$. Esta valência será abordada mais em pormenor na secção 5.3.3.

A análise de dados é computacionalmente dispendiosa, no processo de optimização o número de avaliações da função objectivo facilmente excede a dezena de milhar. Por exemplo, no NSGA-II, para garantir uma exploração razoável do espaço, uma população de 600 indivíduos e 50 gerações, resulta em 30000 avaliações. A implementação em linguagem MATLAB® da função objectivo toma aproximadamente 0,02s por avaliação, no computador do autor (processador Intel Core 2 Duo 2,2 GHz), pelo que o tempo de cálculo pode tornar-se relativamente extenso. No sentido de efectuar uma implementação eficiente, tirando partido da capacidade do MATLAB® para executar funções escritas noutras linguagens de programação, o núcleo de cálculo dos parâmetros elipsométricos foi implementado em C++. O ganho foi de sensivelmente 30 vezes.

5.3 Caracterização

Esta secção é devota à aplicação de OMO num problema prático e caracterização de dispositivos. Será dividida em duas partes, na primeira é aplicado o algoritmo NSGA-II a um caso real, e, é efectuada a comparação de desempenho entre este e um algoritmo genético convencional. A segunda parte é dedicada à caracterização de guias de ondas utilizando elipsometria.

O híbrido di-ureasil modificado com 40% molar de $ZrOMc$ e rácio molar $Zr(OPr^n)_4 : McOH$ de 1 : 1 foi depositado via deposição por rotação do substrato em dois substratos de sílica sobre silício. Usando micropipetas, foram colocados 0,7 mL de material no substratos. Os parâmetros utilizados no processo de deposição por rotação do substrato foram aceleração de 500 rpm/s e velocidade de 1000 rpm durante 60 segundos. O processo foi executado num dispositivo Spin 150, APT GmbH. Posteriormente as amostras foram sujeitas a um tratamento térmico num forno VACUCELL MMM Medcenter Manufacturer a $50^\circ C$ durante 12 horas, para evaporação do solvente. A espessura da sílica é de $1.00 \pm 0.05 \mu m$ segundo dados

do fabricante. As duas amostras foram nomeadas de $dUZ40-1$ e $dUZ40-2$. De igual forma, foram preparadas duas amostras com 60% molar de $ZrOMc$ e rácio $Zr(OPr^n)_4 : McOH$ de 1 : 1, depositadas no mesmo tipo de substrato e usando os mesmos parâmetros aceleração velocidade e tempo para a rotação do substrato. As duas amostras foram denominadas de $dUZ60-1$ e $dUZ60-2$.

Face aos parâmetros de deposição utilizados, tempo e velocidade de rotação, a espessura do HOI esperada para as várias amostras é sensivelmente $1\mu m$, contudo dado que na deposição por este processo a espessura não depende apenas da velocidade, aceleração e tempo de rotação, mas também geometria e adesão do substrato, quantidade de material colocada no substrato, tensão superficial do liquido, entre outros, é espectável existirem diferenças nas espessuras.

As amostras foram medidas por elipsometria com um tempo de aquisição por comprimento de onda foi de $22ms$ e 10 integrações por ponto. As medições foram efectuadas em 250 pontos no intervalo de comprimento de onda $[440, 850]nm$.

5.3.1 Um caso de Aplicação: Multi-Objectivo vs Objectivo Único

Neste secção será efectuada a comparação entre o AGMO NSGA-II e um algoritmo genético simples (AGS). O objectivo da comparação é efectivamente avaliar as vantagens que optimização multi-objectivo pode ou não trazer. De forma a possuir um termo de comparação justo, foi implementado um AGS tão próximo quanto possível do NSGA-II em termos de características, removendo as componentes multi-objectivo. No Procedimento 5.1 é apresentado o AGS implementado.

Procedimento 5.1 AGS

- 1: $g = 0$ //Contador de gerações
 - 2: Inicializa a população $P(0)$ com N indivíduos
 - 3: avaliar $P(0)$
 - 4: Gera população $Q(0)$ de N descendentes
 - 5: Selecção, Cruzamento, Mutação, Reparação
 - 6: **enquanto** condição de paragem não satisfeita **executar**
 - 7: $R(g) = P(g) \cup Q(g)$
 - 8: avalia R
 - 9: ordena R segundo a aptidão
 - 10: Selecciona população $P(g + 1)$ - de R retirar os N indivíduos com melhor aptidão
 - 11: Gera população de descendentes $Q(g + 1)$
 - 12: Selecção, Cruzamento, Mutação, Reparação
 - 13: $g = g + 1$
 - 14: **terminar enquanto**
-

Nos parâmetros de controlo do Cruzamento Binário Simulado e da Mutação Polinomial foi utilizado o valor de 20, seguindo a sugestão de Deb [54], para o NSGA-II e o AGS.

O algoritmo de optimização local utilizado, que é de objectivo único, foi o algoritmo de Ponto-Interior com Hessiana calculada por BFGS, aproximação quasi-Newton de Broyden - Fletcher - Goldfarb - Shanno, presente no MATLAB®. A razão para utilizar este algoritmo e não o Levenberg-Marquardt, é apenas uma questão de coerência de manter a mesma função

objectivo para global e local. Relembre-se que o Levenberg-Marquardt executa minimização de mínimos quadrados, a função objectivo retorna uma curva em vez do valor do erro.

Ambos os algoritmos genéticos são utilizados para encontrar a vizinhança do mínimo global, a restante pesquisa é efectuada por optimização local. Após um certo número de gerações do algoritmo genético o cálculo continua com o algoritmo de Ponto-Interior, sendo o ponto inicial deste último a melhor solução encontrada pelo algoritmo genético. Este é portanto um procedimento híbrido que aplica optimização global e local no momento em que as características de cada uma mais beneficiam a análise. *dUZ40-1* No que toca à caracterização, o estudo será efectuada nas amostras *dUZ40-1* e *dUZ40-2* usando análise multi-modelo. As constantes ópticas foram calculadas utilizando o modelo de Lorentz. Aquando da construção de um modelo para a amostra, é importante reunir toda a informação possível acerca da mesma. O modelo de camadas considerado deve ser simples, no entanto, fisicamente realista.

Relativamente ao substrato, os materiais que o constituem, silício e sílica, foram já largamente estudados quanto às suas propriedades ópticas, quer por elipsometria que por outras técnicas, pelo que os valores do índice de refacção são bem conhecidos e encontram-se tabelados. Recorreu-se à literatura para obter o índice de refacção complexo para ambos os materiais [73]. É conhecido o valor da espessura da sílica fornecido pelo fabricante, $1.00 \pm 0.05 \mu\text{m}$.

Na Figura 5.4(a) é apresentada uma imagem de microscopia electrónica de varrimento do perfil da amostra. A camada do material HOI possui uma espessura média de $0,835 \pm 0,028 \mu\text{m}$. Para ambas as amostras o modelo consiste de três camadas, silício, sílica e *dUZ40*, Figura 5.4(b). Os limites para os parâmetros do oscilador de Lorentz foram estipulados com base em conhecimento prévio sobre o material e por observação dos valores deste parâmetros para outros materiais com índice de refacção semelhante, como polímeros.

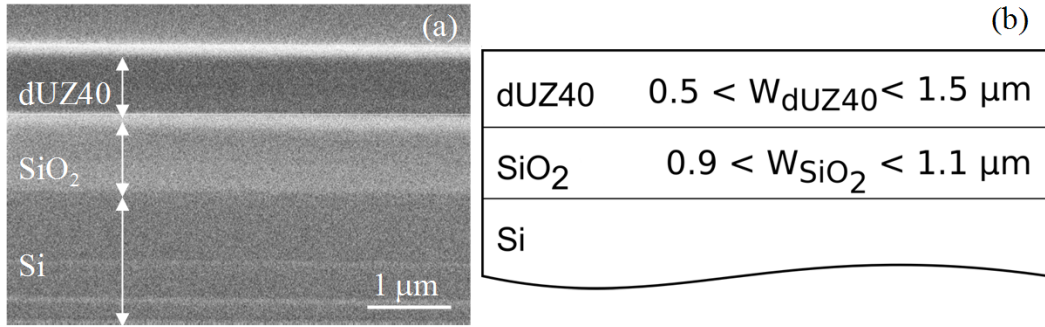


Figura 5.4: (a) Imagem de microscopia electrónica de varrimento do perfil da amostra e (b) modelo de camadas utilizado para as amostras *dUZ40-1* e *dUZ40-2* [74].

Pretende-se obter o índice de refacção do híbrido e o valor das espessuras, da sílica e do *dUZ40* em ambas as amostras. Note-se que apesar de ser conhecida a espessura da sílica, a sua margem de erro é considerável, $1000 \pm 50 \text{nm}$, sendo a elipsometria uma técnica de grande sensibilidade, no modelo será considerada a espessura da sílica como variável. Na secção seguinte esta situação será abordada de novo para mostrar a validade deste procedimento.

Na Tabela 5.1 são apresentados os intervalos fornecidos aos algoritmos de optimização e o resultado para cada uma das variáveis. O erro da solução apresentada é $\chi^2 = 15,2002$. O resultado foi obtido utilizando o AGMO e AGS seguidos de optimização local. Em ambos os casos a dimensão da população utilizada foi 1000 e o número de gerações 500. A solução final

e o erro obtidos são os mesmos usando os dois algoritmos. Foram efectuados várias execuções para confirmação. Os ajustes às curvas experimentais são apresentados na Figura 5.5.

Tabela 5.1: Parâmetros, intervalo de optimização e resultado para o ajuste aos dados experimentais para as amostras $dUZ40-1$ e $dUZ40-2$ [74].

	$dUZ40-1$		$dUZ40-2$	
Parâmetro	$d_{SiO_2}(\mu m)$	$W_{dUZ40}(\mu m)$	$d_{SiO_2}(\mu m)$	$W_{dUZ40}(\mu m)$
Intervalo	[0,9;1,1]	[0,5;1,5]	[0,9;1,1]	[0,5;1,5]
Solução	$1,0220 \pm 0,0009$	$0,7948 \pm 0,0006$	$1,0219 \pm 0,0009$	$0,7924 \pm 0,0012$

	Parâmetros Partilhados			
Parâmetro	ε_∞	ε_s	$\omega_0(eV)$	$\Gamma(eV)$
Intervalo	[0,0;3,0]	[0,1;5,0]	[5,0;20,0]	[0,0;1,0]
Solução	$0,8002 \pm 0,0421$	$2,2264 \pm 0,0002$	$11,8171 \pm 0,1618$	$0,2520 \pm 0,0003$

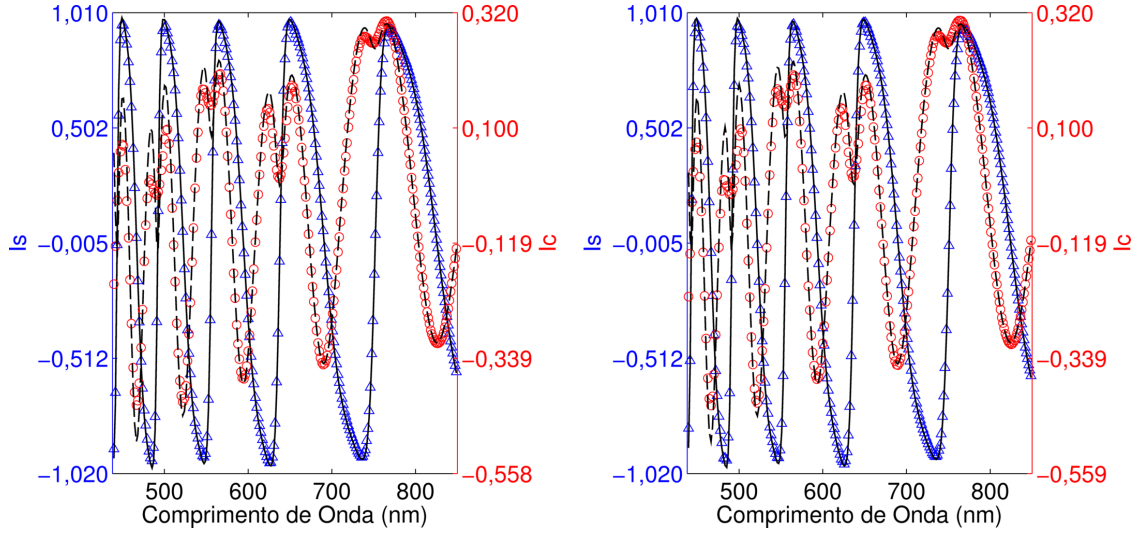


Figura 5.5: Ajuste do modelo aos dados experimentais I_s e I_c para a amostra $dUZ40-1$ (esquerda) e $dUZ40-2$ (direita). As linhas a sólido e tracejado correspondem ao ajuste do modelo, $\chi^2 = 15,2002$. $\triangle - I_s$ e $\bigcirc - I_c$ correspondem aos dados experimentais. [74]

Sabendo a solução para o problema, existe agora a possibilidade de criar métricas para avaliar o desempenho dos algoritmos genéticos. A Figura 5.6 apresenta uma comparação directa das melhores soluções encontradas entre o AGMO e o AGS, isto é, sem a aplicação de optimização local. Para quantificar o desempenho foi utilizada a distância Euclidiana, \mathbb{D} , à solução final, equação (5.6), onde s representa a solução final e p a solução encontrada pelo algoritmo depois de completar as gerações em teste.

$$\mathbb{D} = \sqrt{(s_1 - p_1)^2 + (s_2 - p_2)^2 + \dots + (s_n - p_n)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (s_i - p_i)^2} \quad (5.6)$$

Nesta análise foi considerada uma população de 400 indivíduos e variado o número de gerações. Foram executadas 50 tentativas para cada número de gerações. Os resultados apresentados graficamente na Figura 5.6 expressam a média das 50 execuções, com o erro dado pelo desvio padrão. Uma vez que algoritmos genéticos são do tipo estocástico, existe uma aleatoriedade intrínseca, expressa pelas barras de erro e pelo comportamento anômalo do quarto e quinto pontos para o AGS, pelo que os resultados apresentados devem ser vistos não como valores estritos, mas como indicadores de uma tendência. A distância à solução final é claramente dependente no número de gerações. Os resultados indicam que optimização multi-objectivo se aproxima mais da solução esperada face à objectivo único, para o mesmo número de gerações. Também, o desvio padrão é, em geral, inferior no AGMO, indicando maior consistência e estabilidade. As curvas apresentam um comportamento assintótico com aumento do número de gerações [74].

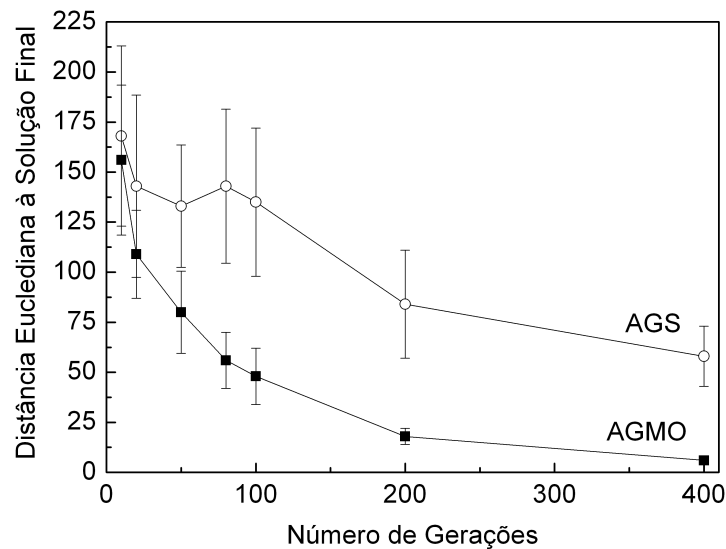


Figura 5.6: Distância Euclidiana à solução final para uma população de 400 indivíduos em função do número de gerações para o AGMO e O AGS. O resultado apresentado corresponde à média de 50 execuções. As barras de erro representam o desvio padrão [74].

Seguidamente, foi aplicada optimização local às 50 soluções encontradas pelos algoritmos globais, variando a dimensão da população, para 20 e 200 gerações. Pretende-se verificar a influência da proximidade à solução final do ponto encontrado pelo algoritmo genético, no desempenho do algoritmo local. Foi já referido, neste trabalho, a importância dos mínimos locais em optimização. Se a solução transmitida ao algoritmo local pelo algoritmo global, estiver demasiado afastada do mínimo global a probabilidade deste ser encontrado é menor. Para determinar quando a solução final foi ou não encontrada foi imposta ao algoritmo local a condição de este terminar a procura quando o $\chi^2 < 15,201$. Para caso em que o algoritmo fica preso em mínimos locais, a condição de paragem estipulada foi a variação no valor da função objectivo entre iterações consecutivas ser inferior a 10^{-15} , isto é, quando o algoritmo converge para uma dada solução, se a alteração nos valores dos parâmetros sob optimização provoca uma alteração no valor da função menor que a tolerância definida e $\chi^2 > 15,201$, a optimização termina porque foi encontrado um mínimo local.

A Figura 5.7 apresenta a percentagem de sucessos, (a), e o número de iterações requeridas

para atingir uma solução, (b), para 20 e 200 gerações. Um sucesso é considerado como tendo sido encontrada a solução final, Tabela 5.1, pelo algoritmo de optimização local.

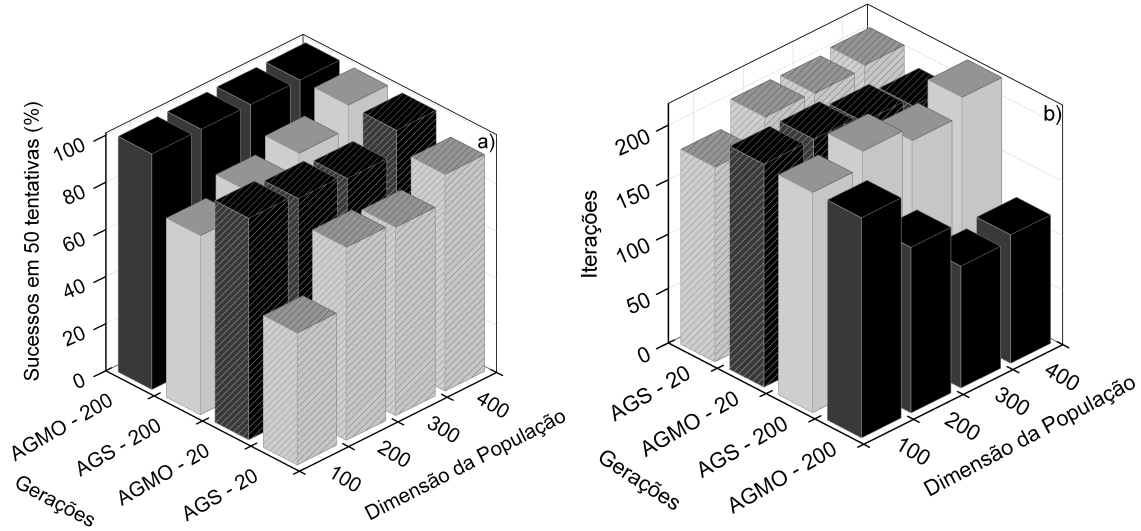


Figura 5.7: Percentagem de sucessos (a) e média de iterações efectuadas pelo algoritmo local (b) para 50 tentativas, em função da dimensão da população para 20 e 200 gerações [74].

Pela Figura 5.7 pode ver-se que a percentagem de sucessos é superior no caso do AGMO, particularmente para as dimensões de população mais baixas. Relativamente ao número de iterações efectuadas pelo algoritmo local, é visível que tende a ser inferior no caso do AGMO, particularmente quando se aumenta o numero de gerações, 200 gerações no caso do gráfico apresentado. Pode observar-se alguma irregularidade com o aumento da dimensão da população para o AGS, o que pode ser atribuído à estocasticidade do processo. Note-se que o desvio padrão do AGS na Figura 5.6 é consideravelmente superior ao AGMO.

A diferença de desempenho entre as duas situações apresentadas pode ser explicada pelas soluções não dominadas e por ser considerada individualmente o erro de cada função objectivo, em vez da soma. Com o NSGA-II, soluções que são simultaneamente melhores para ambas as amostras são preferidas, ao passo que no AGS, uma dada solução pode ser altamente adaptada para uma amostra e pouco adaptada para outra e ainda assim possuir boa probabilidade de evoluir, pois a soma dos dois valores de adaptação será relativamente boa. O facto de utilizar a informação de ambas as amostras individualmente e a possibilidade de determinar soluções não dominadas são as grandes vantagens do AGMO.

A aplicação de algoritmos genéticos, no contexto da elipsometria, previamente demonstrada útil, pode ser estendida e melhorada utilizando técnicas multi-objectivo. Apesar de simples, os testes efectuados mostram que optimização multi-objectivo é viável em elipsometria, podendo ser benéfica na análise de problemas que podem ser decompostos em mais do que uma função objectivo.

É importante referir que os algoritmos evolutivos multi-objectivo que usam a ordenação de soluções não dominadas, como o NSGA-II, não são adequados para os problemas com mais de quatro funções objectivo. Isto é devido ao facto de que um grande número de soluções constituintes da população inicial serão imediatamente não dominadas, o que dificulta a selecção da direcção certa de evolução da pesquisa. Estes problemas são resolvidos com algoritmos

de "otimização de muitos objectivos" [75].

Uma nota final para referir que embora o NSGA-II se adapte ao propósito deste trabalho, o seu desempenho é considerado mediano em relação aos algoritmos mais recentes. O estado da arte de algoritmos evolucionários multi-objectivo pode ser encontrado em [76].

5.3.2 Guias de Ondas Planares

Nesta secção e na subsequente a análise de dados foi sempre executada no intervalo de comprimentos de ondas $[500, 850]nm$. Isto deve-se ao facto de ser conhecido que o material híbrido utilizado pode apresentar emissão abaixo dos 500 nm quando excitado em comprimentos de onda na região do ultra-violeta [77], o que influencia a medida negativamente, pois a radiação que chega ao detector não seria apenas a reflectida pela amostra. Uma vez que se pretende quantificar valores experimentais, com o objectivo de eliminar uma possível contribuição da luminescência foi efectuada a restrição referida.

Foram efectuadas medições em cada uma das duas amostras referentes às concentrações de $Zr(OPr^n)_4$ de 40% e 60% molar, permitindo, assim, realizar análise multi-modelo.

Como anteriormente referido, a análise deve efectuada iniciando com modelos simples mas que reflectam as propriedades da amostra. É um processo em que se tenta faseadamente melhorar e alterar adequadamente o modelo de acordo com os resultado e conhecimento físico da amostra.

Numericamente o processo de cálculo inicia com o algoritmo NSGA-II, com 50 gerações e uma população de 1000 indivíduos, que no final do processo fornece a melhor solução encontrada até então ao algoritmo de optimização local. Com base nos resultados da secção anterior a dimensão da população e o número de gerações será adequado para garantir uma boa exploração do espaço de soluções.

Na secção anterior foi referida a sensibilidade da técnica e a influência que as espessuras podem ter no resultado. Para mostrar a veracidade desta afirmação, considere-se para as amostras $dUZ40$ um modelo composto por silício assumido com dimensão infinita, sílica com espessura fixa de 1.00μ e $dUZ40$. Para determinar o índice de refacção do $dUZ40$ e $dUZ60$ será utilizada a equação de dispersão de Lorentz, equação (2.8), pelo que serão necessários quatro parâmetros de ajuste, ε_∞ , ε_s , ω_0 e Γ . As variáveis a otimizar são para este modelo seis, quatro para o índice de refacção, partilhado pelas duas medidas experimentais, e as espessuras $W_{dUZ40-1}$ e $W_{dUZ40-2}$, uma para cada amostra. O erro resultante deste modelo é $\chi^2 = 21,05$ o que é elevado, o valor esperado seria 2 pois estão a ser optimizadas duas medidas em simultâneo.

São agora adicionadas as duas espessuras para a sílica, W_{SiO_2-1} e W_{SiO_2-2} . Este modelo será denominado de M1. Os resultado são apresentados na Tabela 5.2, estando expostos os parâmetros de ajuste, os intervalos fornecidos aos algoritmos de optimização nos quais as variáveis podem tomar valores, o resultado de cada parâmetro após os ajuste e o valor de χ^2 .

Note-se que os intervalos nos quais os parâmetros de ajuste podem tomar valores apresentam uma amplitude relativamente elevada, nomeadamente a espessura, mantendo a razoabilidade tendo em conta o problema. Apesar de ser conhecido um valor aproximado para a espessura pelas medidas de microscopia de varrimento, um intervalo um pouco mais alargado transfere para o algoritmo genético a tarefa de explorar o espaço de soluções e determinar aquela que melhor se adequa aos dados experimentais.

O decréscimo observado no valor de χ^2 decorrente de se terem considerado as espessuras da sílica como variáveis foi de aproximadamente 15. Esta redução de aproximadamente 75% é muito significativa, indicando a grande sensibilidade da técnica.

Mantendo a razoabilidade física do modelo, existe mais uma alteração possível de se efectuar de forma a melhorá-lo.

A especificidade da deposição por rotação por substrato pode originar uma deposição não uniforme. O facto de a espessura não ser uniforme na região de medição leva a efeitos de despolarização da luz que devem ser tomados em conta no modelo. É importante distinguir entre rugosidade de superfície e não uniformidade da espessura. Na Figura 5.8 é apresentada uma imagem de microscopia de forma atómica da superfície do *dUZ40* onde se observa a rugosidade local. Pelo valor da coordenada *Z* na Figura 5.8, verifica-se que existe uma diferença de 3 ordens de grandeza entre a espessura da amostra e a rugosidade, pelo que esta não é relevante, além de que uma camada de rugosidade modelada usando teorias de meio efectivo não origina despolarização. Neste sentido, não será considerada a rugosidade local, optando-se por modelar não uniformidade da espessura, com a qual obtém despolarização. A dimensão do local

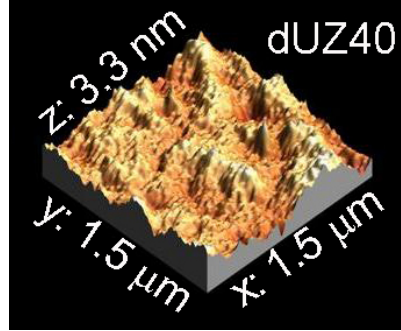


Figura 5.8: Imagem de microscopia de força atómica da superfície de *dUZ40* [3].

de medição utilizado foi de $250 \times 250 \mu m$, pelo que o sinal que chega ao detector é o resultado da integração efectuada sobre toda essa área. Como explicado no capítulo sobre elipsometria, isto é modelado considerando uma distribuição de espessuras em torno de uma média. Para modelar este efeito é necessário introduzir mais dois parâmetros, $\sigma W_{dUZ40-1}$ e $\sigma W_{dUZ40-2}$, que definem o intervalo de espessuras em que é necessário calcular curvas teóricas, para de seguida efectuar o integral dado pela equação (3.26). Além do valor médio $W_{dUZ40-1}$, no intervalo $]W_{dUZ40-1}; W_{dUZ40-1} + \sigma W_{dUZ40-1}]$ são gerados oito valores de espessura com espaçamento uniforme entre eles. O mesmo é efectuado para $[W_{dUZ40-1} - \sigma W_{dUZ40-1}; W_{dUZ40-1}]$. Assim, são calculadas no total 17 curvas *I_s* e *I_c*. O valor de 8 é um número razoável, se este for muito elevado o tempo de computação é demasiado longo, se for demasiado baixo não é criada uma boa distribuição de espessuras. É introduzido assim o modelo M2 que toma em conta efeitos de despolarização devido à não homogeneidade da espessura no local de medição. Os resultados para este ajuste são apresentados na Tabela 5.2. Os limites dos intervalos dos parâmetros no processo de optimização foram actualizados com base no resultado de M1. Quanto aos resultados de M2, note-se que os valores das espessuras da sílica sofreram alterações muito ligeiras entre M1 e M2. Os valores de $W_{dUZ40-1}$ e $W_{dUZ40-2}$ sofrem uma alteração que era espectável, dado que em M2 representam o valor central de uma distribuição de espessura e não a espessura efectiva. Pela imagem da superfície da amostra, Figura 5.8, na

região de $1,5 \times 1,5 \mu m$ apresentada, a rugosidade é de $3,3 nm$. Por elipsometria, na região de $250 \times 250 \mu m$ do local de medida, consideravelmente superior à de microscopia, o valor limite determinado para o intervalo de espessura está próximo de $10 nm$ em ambas as amostras, um resultado aceitável dado o conhecimento da técnica de deposição. No modelo M2 observa-se um decréscimo significativo no valor de χ^2 , representando um erro de sensivelmente 1,2 para cada amostra, o que é agora próximo do valor esperado.

Os mesmos modelos, M1 e M2 foram aplicados às amostras de $dUZ60-1$ e $dUZ60-2$. Os resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados dos ajuste aos modelos M1 e M2 para o $dUZ40$ e $dUZ60$.

dUZ40			dUZ60		
M1 - $\chi^2 = 5,50$			M1 - $\chi^2 = 9,81$		
Parâmetros			Parâmetros		
Variável	Intervalo	Valor	Variável	Intervalo	Valor
$W_{dUZ40-1}$	$[500; 1500]nm$	$794,3 \pm 0,2$	$W_{dUZ60-1}$	$[500; 1500]nm$	$1145,34821 \pm 0,11$
W_{SiO_2-1}	$[900; 1100]nm$	$1019,1 \pm 0,2$	W_{SiO_2-1}	$[900; 1100]nm$	$1016,86 \pm 0,08$
$W_{dUZ40-2}$	$[500; 1500]nm$	$792,2 \pm 0,1$	$W_{dUZ60-2}$	$[500; 1500]nm$	$1139,72 \pm 0,13$
W_{SiO_2-2}	$[900; 1100]nm$	$1018,7 \pm 0,1$	W_{SiO_2-2}	$[900; 1100]nm$	$1017,07 \pm 0,09$
ε_∞	$[1; 3]$	$1,72 \pm 0,02$	ε_∞	$[1; 3]$	$2,131 \pm 0,002$
ε_s	$[1; 4]$	$2,2404 \pm 0,0003$	ε_s	$[1; 4]$	$2,31556 \pm 0,00028$
ω_0	$[3; 12]eV$	$7,6 \pm 0,2$	ω_0	$[3; 6]eV$	$4,75 \pm 0,02$
Γ	$[0; 1]eV$	$0,2343 \pm 0,0007$	Γ	$[0; 1]eV$	$0,1614 \pm 0,0003$
M2 - $\chi^2 = 2,42$			M2 - $\chi^2 = 4,30$		
Parâmetros			Parâmetros		
Variável	Intervalo	Valor	Variável	Intervalo	Valor
$W_{dUZ40-1}$	$[700; 900]nm$	$791,7 \pm 0,4$	$W_{dUZ60-1}$	$[1000; 1300]nm$	$1141,0 \pm 0,2$
$\sigma W_{dUZ40-1}$	$[0; 50]nm$	$10,6 \pm 0,1$	$\sigma W_{dUZ60-1}$	$[0; 50]nm$	$11,7 \pm 0,1$
W_{SiO_2-1}	$[900; 1100]nm$	$1018,2 \pm 0,4$	W_{SiO_2-1}	$[900; 1100]nm$	$1016,5 \pm 0,2$
$W_{dUZ40-2}$	$[700; 900]nm$	$789,6 \pm 0,4$	$W_{dUZ60-2}$	$[1000; 1300]nm$	$1135,4 \pm 0,3$
$\sigma W_{dUZ40-2}$	$[0; 50]nm$	$10,4 \pm 0,1$	$\sigma W_{dUZ60-2}$	$[0; 50]nm$	$11,2 \pm 0,1$
W_{SiO_2-2}	$[900; 1100]nm$	$1017,80 \pm 0,4$	W_{dSiO_2-2}	$[900; 1100]nm$	$1016,7 \pm 0,2$
ε_∞	$[1; 3]$	$1,977 \pm 0,009$	ε_∞	$[1; 3]$	$2,167 \pm 0,002$
ε_s	$[1; 4]$	$2,2520 \pm 0,0004$	ε_s	$[1; 4]$	$2,3266 \pm 0,0003$
ω_0	$[3; 10]eV$	$5,78 \pm 0,07$	ω_0	$[3; 6]eV$	$4,52 \pm 0,01$
Γ	$[0; 1]eV$	$0,1872 \pm 0,0009$	Γ	$[0; 1]eV$	$0,1311 \pm 0,0004$

Utilizando M2 para obter o índice de refração para o comprimento de onda referência de $632,8 nm$, o resultado para o $dUZ40$ e $dUZ60$ é, respectivamente, $(1,5125 \pm 0,0009) - (0,0013 \pm 0,0001)i$ e $(1,5374 \pm 0,0002) - (0,00099 \pm 0,00002)i$. As espessuras médias, no local de medição, para os filmes de $dUZ40$ são $W_{dUZ40-1} = (791,7 \pm 0,3)nm$ com uma variação de $\sigma W_{dUZ40-1} = (10,6 \pm 0,1)nm$, e, $W_{dUZ40-2} = (789,6 \pm 0,4)nm$ com $\sigma W_{dUZ40-2} = (10,3 \pm 0,1)nm$. Para os filmes de $dUZ60$, as espessuras são $W_{dUZ60-1} = (1141,0 \pm 0,2)nm$ com uma variação $\sigma W_{dUZ60-1} = (11,7 \pm 0,1)nm$, e $W_{dUZ60-2} = (1135,4 \pm 0,3)nm$ com $\sigma W_{dUZ60-2} = (11,2 \pm 0,1)nm$.

Dado que na deposição foram utilizados os mesmos parâmetros para a aceleração, velocidade e tempo, as diferenças na espessura entre as amostras de $dUZ40$ e $dUZ60$ deve-se à viscosidade das últimas ser superior pois a concentração de tetrapropóxido de zircônio é superior. Também, pela mesma razão, o índice de refração é superior para o $dUZ60$. Os

resultados estão em acordo com valores anteriormente reportados [3, 7, 10, 65, 66].

5.3.3 Guias de Ondas Em Canal

Nesta secção, é apresentada a caracterização de guias de ondas em canal por elipsometria. O estudo deste tipo de dispositivos é, normalmente, efectuado por métodos baseados na guiagem de luz no canal. Um sinal óptico é acoplado ao guia e pela captura da distribuição do sinal à saída canal, em campo próximo ou longínquo, é obtida a variação (perfil) do índice de refacção no canal, sublinhe-se variação do índice, não é obtido o valor do índice de refacção mas como este varia no canal. Para efectuar esta medida é necessário que o canal possua propagação unimodal, modo $TE_{1,0}$ Figura 2.4 secção 2.5. O índice do material envolvente ao canal tem de ser obtido externamente.

Com elipsometria não é necessário que o guia possua propagação unimodal nem efectuar o acoplamento de um sinal óptico. Além disto, a medida fornece o valor do índice de refacção do canal e da bainha.

A amostra *dUZ40-1* foi posteriormente sujeita ao sistema de gravação anteriormente apresentado. Com esta experiência pretende-se obter uma estimativa para a variação de índice provocada pelas condições de gravação descritas na secção 5.2.

Durante a exposição a radiação UV, toda a espessura do filme de *dUZ40* é afectada pelo laser, Figura 5.9a). A figura apresenta o esquema de um divisor de potência em Y resultado da gravação por escrita directa, evidenciando que existe uma alteração do índice de refacção com a profundidade em toda a camada de filme. Na Figura 5.9b) é apresentada uma imagem da superfície do filme obtida com o elipsómetro. Nesta imagem, é possível observar a região onde foi gravado o guia em canal, notória pela tonalidade azul clara que apresenta, e o ponto de medição do elipsómetro, a branco no centro da imagem com dimensão de $60 \times 25 \mu m$.

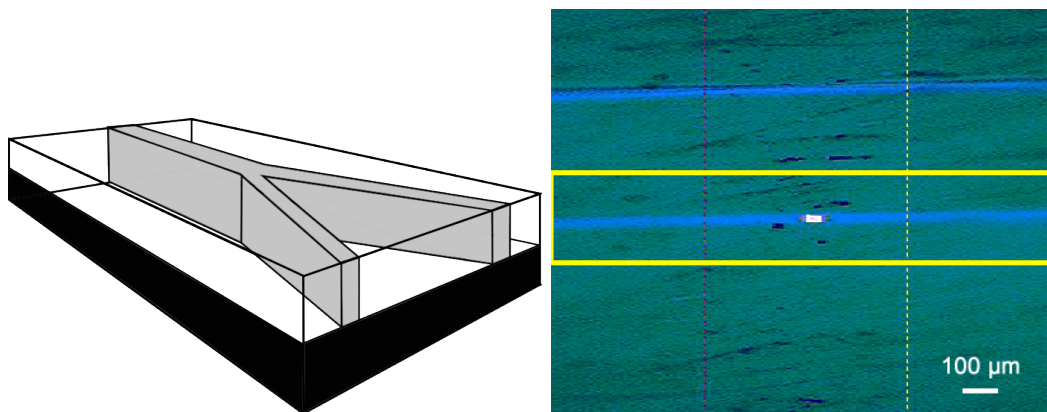


Figura 5.9: Esquema da região do filme afectada pela exposição ao *laser* UV. Superfície do filme de *dUZ40* com o ponto de medição localizado na região sujeita ao feixe de luz UV (linha de tonalidade azul no interior do rectângulo amarelo).

Foram efectuadas medições na região de gravação e distanciada desta cerca de $200 \mu m$, num local não exposto ao UV. As medições foram executadas desta forma com o propósito de efectuar análise multi-modelo, permitindo assim determinar o índice de refacção complexo do filme, N_f , o índice de refacção complexo na região de gravação, N_g , a espessura do filme, W_f , e a espessura do filme dentro da região de gravação, W_g . Esta análise permitirá,

também, determinar o incremento δN entre o filme e o canal através do procedimento referido aquando da discriminação das capacidade da aplicação EllipsoAnalyser. Para determinar qual o valor deste incremento, o índice de refração da região exposta foi modelado como $N_g(\lambda) = N_f(\lambda) + \delta N$, sendo que $\delta N = \delta n - i\delta k$ é um valor complexo, em que a parte real e imaginária são parâmetros de ajuste. Para o índice de refração do filme foi empregado o oscilador de Lorentz, como no caso dos guias planares. É, também, necessário otimizar as duas espessuras de $dUZ40$, dentro, $dUZ40_g$, e fora, $dUZ40_f$, da região de gravação. Será, também, ajustada a espessura da camada de sílica, neste caso apenas com um parâmetro partilhado entre as duas medidas. Não existe a necessidade de utilizar dois parâmetros, e aumentar a complexidade do modelo, pois as duas medições foram efectuadas próximo uma da outra. Este modelo será denominado de MA. O procedimento numérico utilizado foi o mesmo que no caso dos guias planares. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3. Além dos intervalos e valores dos parâmetros, é, também, apresentada a matriz de correlação, que em modelos mais complexos como este, fornece dados importantes e ajuda na avaliação de resultados.

Observando os resultados é imediatamente evidente que os valores das variáveis δn e δk possuem ordem de grandeza baixa. Tal é esperado, a técnica de escrita directa por *laser* nestes materiais introduz tipicamente diferenças de índice com ordem de grandeza entre 10^{-3} e 10^{-5} [3]. Note-se, contudo, que o erro associado ao parâmetro δn é consideravelmente superior ao próprio valor da variável. Pela matriz de correlação observamos que existe uma correlação relativamente elevada entre δn e δk , (0,62), o que era de esperar. Numa avaliação crítica dos valores destes parâmetros no âmbito da técnica de elipsometria, é de duvidar da significância física destes resultados. Um modelo melhorado deve ser ponderado. Também o valor de χ^2 é consideravelmente elevado. Contudo, quando se avalia este valor deve ser tida em conta a complexidade do modelo em vez de procurar apenas o valor mínimo possível. Ainda assim, $\chi^2 = 34,93$ é um valor elevado. É de ressaltar, também, o valor de (0,99) entre ε_∞ e ε_s na matriz de correlação deste modelo. O valor destas variáveis é aproximadamente o mesmo. Correlação total entre duas variáveis deve ser evitada.

Face aos resultados anteriores é agora necessário refinar o modelo. Com base em estudos prévios efectuados nestes materiais, é sabido que na região do filme sujeita a luz UV, ocorre, também, uma alteração na topologia do filme. Existe uma densificação do HOI que é acompanhada por uma deformação na superfície, que deixa de ser plana, apresentado um perfil gaussiano invertido, com uma concavidade na ordem das dezenas de nanómetros [3,7,10]. Isto deve-se ao facto de o *laser* possuir um perfil de intensidade gaussiano, com maior intensidade no centro. A não uniformidade da espessura na região de medição leva a efeitos de despolarização. Para modelar estes efeitos é introduzida a variável σW_{dUZ40f} para a medida no filme e σW_{dUZ40g} para a região exposta. Este modelo será denominado de MB. Os resultado são apresentados na Tabela 5.3.

A qualidade do ajuste é consideravelmente superior ao caso anterior. O decréscimo de aproximadamente 85% ocorrido no valor do erro é um indicador de que a alteração efectuada ao modelo teórico é válida. Relembre-se que o erro apresentado corresponde à soma dos erros de dois ajustes, dentro e fora do guia em canal, sendo que a contribuição do segundo é ligeiramente superior. Na Figura 5.10 pode observar-se o ajuste do Modelo MB às curvas experimentais fora (esquerda) e dentro da região de gravação (direita), para I_s e I_c . Na Figura 5.11 são apresentados os gráficos do grau polarização em função do comprimento de

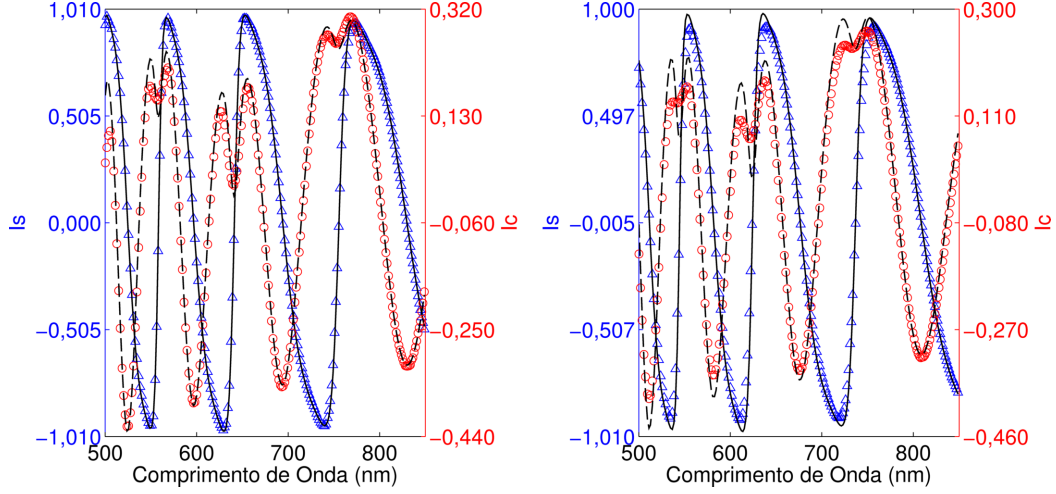


Figura 5.10: Ajuste do modelo teórico MB às curvas experimentais fora (esquerda) e dentro (direita) do guia em canal. $\triangle - I_s$, $\circ - I_c$.

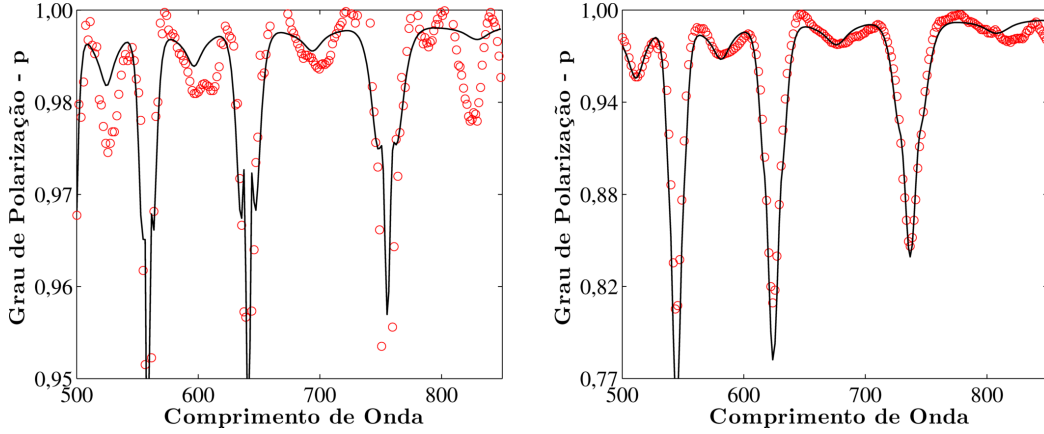


Figura 5.11: Ajuste do modelo teórico MB às curvas experimentais do grau de polarização fora (esquerda) e dentro (direita) do guia em canal. $\circ : p_{experimental}$, $- : p_{modelo}$.

onda para o filme (esquerda) e canal (direita). A estratégia adoptada modela com sucesso a despolarização na região do canal. Tal como previsto, na região do canal a despolarização é superior, como se pode observar pelo eixo Y nos gráficos. Relembre-se que para radiação totalmente polarizada $p = 1$.

Pela tabela verifica-se que existe uma alteração considerável nos valores das espessuras. Também os valores obtidos para os parâmetros de ajuste δn e δk sofreram uma alteração significativa. Na matriz de correlação é observado que os parâmetros σW_{dUZ40f} e σW_{dUZ40g} possuem uma elevada correlação com a respectiva média, algo que era esperado. A correlação entre ε_∞ e ε_s foi reduzida de 1 para (0,66), sendo mais um indicador de que este modelo representa em boa medida a amostra.

O parâmetro que reflecte o incremento no índice de refração, $\delta n = (0,0003 \pm 0,0002)$, está em acordo com valores anteriormente reportados [3,10]. Para o comprimento de onda de $632,8nm$ o índice de refração do filme é $n_{dUZ40f} = (1,5113 \pm 0,0001) - (0,0013 \pm 0,0001)i$. Na região exposta é $n_{dUZ40g} = (1,5116 \pm 0,0002) - (0,0013 \pm 0,0001)i$.

Tabela 5.3: Resultados do ajuste dos modelos MA e MB aos dados experimentais.

MB - $\chi^2 = 5, 25$											
Parâmetros											
Variável	Intervalo	Valor									
W_{dUZ40f}	[750; 850] <i>nm</i>	799, 7 ± 0, 1									
σW_{UZ40f}	[1; 30] <i>nm</i>	9, 7 ± 0, 1									
W_{dUZ40g}	[700; 800] <i>nm</i>	753, 0 ± 0, 1									
σW_{dUZ40g}	[1; 30] <i>nm</i>	20, 7 ± 0, 1									
δn	[0; 0, 1]	0, 0003 ± 0, 0002									
δk	[0; 0, 1]	0, 00010 ± 0, 00001									
ε_∞	[0; 3]	2, 197 ± 0, 001									
ε_s	[1; 4]	2, 2594 ± 0, 0006									
ω_0	[1; 5] <i>eV</i>	3, 68 ± 0, 01									
Γ	[0; 1] <i>eV</i>	0, 2175 ± 0, 001									
d_{SiO_2}	[950; 1050] <i>nm</i>	1019, 6 ± 0, 1									
Matriz de Correlação											
W_{dUZ40f}	δW_{dUZ40f}	W_{dUZ40f}	δW_{dUZ40g}	δW_{dUZ40g}	δn	δk	ε_∞	ε_s	ω_0	Γ	W_{SiO_2}
1, 00	0, 42	0, 01	-0, 09	0, 68	0, 26	-0, 51	-0, 83	0, 18	0, 42	-0, 13	
	1, 00	-0, 14	0, 00	0, 39	0, 15	-0, 46	-0, 58	0, 27	0, 39	0, 36	
		1, 00	0, 66	-0, 73	-0, 65	0, 40	0, 23	-0, 42	-0, 31	-0, 36	
			1, 00	-0, 55	-0, 54	0, 12	0, 07	-0, 13	-0, 12	0, 06	
				1, 00	0, 66	-0, 63	-0, 73	0, 42	0, 50	0, 15	
					1, 00	-0, 32	-0, 30	0, 25	0, 59	0, 06	
						1, 00	1, 00	0, 78	-0, 61	-0, 43	
								1, 00	-0, 45	-0, 42	
									1, 00	0, 31	
										0, 48	
										1, 00	
										0, 39	
										1, 00	
										1, 00	

MA - $\chi^2 = 34, 93$									
Parâmetros									
Variável	Intervalo	Valor							
W_{dUZ40f}	[500; 1000] <i>nm</i>	815, 8 ± 0, 1							
W_{dUZ40g}	[500; 1000] <i>nm</i>	770, 0 ± 0, 1							
δn	[0; 0, 1]	$3, 6 \times 10^{-5} \pm 1, 8 \times 10^{-4}$							
δk	[0; 0, 1]	$1, 4 \times 10^{-5} \pm 8, 5 \times 10^{-6}$							
ε_∞	[0; 3]	2, 2739 ± 0, 0003							
ε_s	[1; 5]	2, 2715 ± 0, 0003							
ω_0	[1; 20] <i>eV</i>	2, 1133 ± 0, 0003							
Γ	[0; 5] <i>eV</i>	0, 370 ± 0, 001							
d_{SiO_2}	[950; 1050] <i>nm</i>	1007, 1 ± 0, 1							
Matriz de Correlação									
W_{dUZ40f}	W_{dUZ40g}	δn	δk	ε_∞	ε_s	ω_0	Γ	W_{SiO_2}	
1, 00	0, 33	0, 52	0, 12	-0, 73	-0, 73	-0, 15	-0, 31	-0, 67	
	1, 00	-0, 63	-0, 59	-0, 06	-0, 06	-0, 29	-0, 30	-0, 42	
		1, 00	0, 62	-0, 53	-0, 53	0, 13	-0, 02	-0, 18	
			1, 00	-0, 07	-0, 08	0, 31	0, 20	-0, 08	
				1, 00	0, 99	-0, 23	-0, 09	-0, 02	
					1, 00	-0, 24	-0, 10	-0, 02	
						1, 00	0, 35	0, 48	
							1, 00	0, 58	
								1, 00	

6 Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi aplicada a técnica de elipsometria espectroscópica na caracterização de filmes finos para aplicações em óptica integrada. Os objectivos eram a caracterização de guias de ondas planares e a avaliação do contraste de índice de refração provocada pela exposição ao *laser* UV.

Foi efectuada a caracterização de guias de onda planares, preparados com material híbrido orgânico-inorgânico, di-ureasil modificado com diferentes concentrações de tetrapropóxido de zircónio, 40 e 60% molar, e depositados por rotação do substrato em substratos de sílica em silício. Foram obtidos para o comprimento de onda de $632,8nm$ os valores de índice de refração de $n_{dUZ40} = (1,5125 \pm 0,0009) - (0,0013 \pm 0,0001)i$ e $n_{dUZ60} = (1,5374 \pm 0,0002) - (0,00099 \pm 0,00002)i$. As espessuras médias para as duas amostras de $dUZ40$ são $W_{dUZ40-1} = 791,7 \pm 0,3nm$ e $W_{dUZ40-2} = 789,6 \pm 0,4nm$. Para as amostras de $dUZ60$ os valores obtidos foram $W_{dUZ60-1} = 1141,0 \pm 0,2nm$ e $W_{dUZ60-2} = 1135,4 \pm 0,3nm$.

Foi caracterizado um guia em canal de $dUZ40$ sujeito a gravação por *laser* UV para determinar o incremento no índice de refração na região exposta. Foi obtido o valor de $\delta n_{dUZ40} = (0,0003 \pm 0,0002)$, mostrando, como era esperado, que existe um aumento do índice de refração devido à exposição ao *laser*. Atendendo à concentração de $Zr(OPr^n)_4$, este resultado está em bom acordo valores anteriormente reportados determinados por intensidade de campo próximo [10]. O valor obtido para o erro, embora elevado face ao valor ao qual corresponde, deve ser interpretado no âmbito do tipo de material, técnica de deposição, modelo de camadas utilizado e situação de mediação. Também o local de medição causa despolarização, apesar do procedimento utilizado modelar com relativo acordo esta situação (Figura 5.11, gráfico da direita), o ajuste não é perfeito. Por estas razões o valor do erro pode ser considerado aceitável.

Verificou-se um decréscimo na espessura desde o topo até à base da Gaussiana invertida de aproximadamente $66nm$, devido ao efeito de densificação resultante da contracção induzida no material pela exposição à radiação *laser*. Atendendo à velocidade de translação do *laser* neste trabalho e em [10], existe acordo entre o valor aqui apresentado e o reportado.

Relativamente á modelação das amostras, é legítimo questionar se os modelos utilizados poderiam ou não ser alterados no sentido de obter melhores valores χ^2 . Por exemplo, porque não considerar uma camada de interface de alguns nanómetros entre o silício e a sílica, ou entre a sílica e o $dUZ40$, ou uma camada de rugosidade superficial, modeladas através da teoria de meio efectivo de Bruggemann ? Muito provavelmente seria possível obter valores de χ^2 inferiores, mas isso em nada significa que o modelo é melhor ou que representa melhor a amostra. Em problemas inversos como o de elipsometria, melhorar o valor do erro a todo o custo não garante um melhor resultado, pelo contrário. Aumentar a complexidade do modelo pode levar a melhorias no valor do erro, mas também origina facilmente valores sem significado físico para os parâmetros e correlações muito elevadas entre as variáveis. O modelo deve ser realista e não exagerado.

A principal limitação no uso desta técnica será a largura do canal. Neste trabalho a largura mínima é $25\mu m$, largura do ponto de medição do elipsómetro. Em canais mais estreitos, a modelação da superfície da amostra poderá ser uma limitação e influenciar os resultados.

É importante notar que elipsometria deve ser vista como uma técnica complementar e não como medida definitiva. Particularmente nos guias de ondas, para guias planares a técnica

de acoplamento por prisma é um procedimento padrão e complementar da elipsometria. Nos guias de ondas em canal uma possível método complementar para obter o índice de refração seria acoplamento do prisma e intensidade de campo próximo. A alteração de superfície pode ser obtida com microscopia de força atômica.

Neste trabalho foi apresentada uma técnica inovadora que utiliza otimização multi-objectivo para a análise de dados de elipsometria em situações em que é possível combinar diversas medidas experimentais. Os resultados evidenciam que o método proposto possui melhor desempenho que um algoritmo genético de objectivo único tradicional, para o mesmo número de gerações o procedimento proposto aproxima-se mais da solução final. Neste sentido, uma redução do tempo de computação é possível utilizando um algoritmo global multi-objectivo e reduzindo o número de gerações comparativamente a otimização global tradicional. É importante notar que o método apresentado não garante que a solução final é encontrada, mas a probabilidade de tal acontecer é superior.

Foi desenvolvida uma aplicação informática para análise de dados de elipsometria, tendo sido todos os resultados aqui apresentados calculados utilizando a mesma. A grande vantagem de um programa próprio face aos programas comerciais é a flexibilidade e a possibilidade de adicionar novas funcionalidades e testar novos procedimentos.

Esta dissertação apresentou duas componentes inovadoras no campo da elipsometria, o uso de otimização multi-objectivo e a aplicação desta técnica na caracterização de guias de ondas ópticos em canal. Face aos resultados pode concluir-se que os objectivos principais do trabalho foram atingidos, tendo sido efectuada com sucesso a prova de conceito para os dois casos.

Existem, contudo, diversos pontos a tratar e melhorar numa possível continuação do trabalho aqui apresentado. No que toca à aplicação computacional desenvolvida, é necessário efectuar a implementação dos procedimentos de cálculo para materiais anisotrópicos. Mais testes, usando otimização multi-objectivo, devem ser executados de forma a avaliar mais profundamente o seu potencial no âmbito da elipsometria. Relativamente à caracterização experimental, no sentido de estender a análise elipsométrica, um possível trabalho seria obter medidas experimentais de reflectância ou transmitância e efectuar análise combinada. Quanto aos guias em canal, é necessário efectuar mais experiências com novas amostras e novas concentrações para complementar os resultados aqui obtidos.

Também a possibilidade de utilizar outras técnicas para estudar as alterações na região de guiagem deve ser equacionada. A técnica de elipsometria permite, também, estudar a existência de perfis de índice de refração em profundidade numa amostra. Efectuando a deposição e gravação de guias mais espessos este estudo poderia ser efectuada. Este resultados poderiam depois ser comprovados com a utilização de outras técnicas ópticas baseadas em reflectância para a obtenção do perfil do índice de refração no canal.

Referências

- [1] B. Hirosaki, K. Emura, S. Hayano, and H. Tsutsumi. Next-generation optical networks as a value creation platform. *Communications Magazine, IEEE*, 41(9):65–71, Sept. 2003.
- [2] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. U. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, C. Wächter, and A. Bräuer. Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices. *Thin Solid Films*, 442(1-2):194–200, 2003.
- [3] Daniela C. Oliveira, Andreia G. Macedo, Nuno J. O. Silva, Celso Molina, Rute A. S. Ferreira, Paulo S. André, Karim Dahmouche, Vernica De Zea Bermudez, Younes Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, and Luís D. Carlos. Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates. *Chemistry of Materials*, 20(11):3696–3705, 2008.
- [4] Guido Kickelbick (ed.). *Hybrid Materials - Synthesis, Characterization and Applications*. Wiley-VCH, 1st edition, 2006.
- [5] Clément Sanchez, Bénédicte Lebeau, Frédéric Chaput, and Jean-Pierre Boilot. Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Advanced Materials*, 15(23):1969–1994, 2003.
- [6] Y. Sorek, M. Zevin, R. Reisfeld, T. Hurvits, and S. Ruschin. Zirconia and zirconia-ormosil planar waveguides prepared at room temperature. *Chemistry of Materials*, 9(3):670–676, 1997.
- [7] C. Molina, P. J. Moreira, R. R. Gonçalves, R. A. Sá Ferreira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, O. Soppera, A. P. Leite, P. V. S. Marques, V. de Zea Bermudez, and L. D. Carlos. Planar and uv written channel optical waveguides prepared with siloxane-poly(oxyethylene)-zirconia organic-inorganic hybrids. structure and optical properties. *Journal of Materials Chemistry*, 15:3937–3945, 2005.
- [8] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Muller-Fiedler, and O. Rosch. Ormocer(r)s for optical interconnection technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20(2):181–186, 2001.
- [9] Doerte Schoenfeld, Oliver S. Roesch, Peter Dannberg, Andreas H. Braeuer, Roland Mueller-Fiedler, Michael Popall, and Ralf Buestrich. Enhanced performance of polymer waveguides by replication and uv patterning in ormocer. volume 3135, pages 53–61. SPIE, 1997.
- [10] Carlos M. S. Vicente, Edison Pecoraro, Rute A. S. Ferreira, Paulo S. André, Rogério Nogueira, Younes Messaddeq, Sidney J. L. Ribeiro, and Luís D. Carlos. Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 48(1):80–85, 2008.
- [11] A. B. Seddon. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials for photonic applications. *IEEE Proceedings - Circuits Devices and Systems*, 145(5):369–372, 1998.
- [12] X. Zhang, Z. Zhao, M. Qian, R. Yin, X. Zeng, and P. Plante. Fabrication of waveguide splitters using sol-gel hybrid materials. *Microwave Photonics*, pages 1–4, 2006.
- [13] R.A.S. Ferreira, C.M.S. Vicente, V. Fernandes, A.G. Macedo, E. Pecoraro, R.N. Nogueira, P.S. Andre, P. Marques, and L.D. Carlos. Organic-inorganic hybrids for the new generation of optical networks. In *ICTON: 2009 11th International Conference on Transparent Optical Networks*, pages 1–4, June 2009.
- [14] R. Reisfeld, A. Weiss, T. Saraidarov, E. Yariv, and A. A. Ishchenko. Solid-state lasers based on inorganic-organic hybrid materials obtained by combined sol-gel polymer technology. *Polymers for Advanced Technologies*, 15(6):291–301, 2004.

- [15] Y. Yang, M. Q. Wang, G. D. Qian, Z. Y. Wang, and X. P. Fan. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ormosils. *Optical Materials*, 24(4):621–628, 2004.
- [16] H. Y. Gan, L. Li, C. T. DeRose, R. A. Norwood, C. R. De Silva, Z. P. Zheng, and N. Peyghambarian. A hybrid sol-gel reverse-mesa waveguide using lanthanide phosphate nanoparticles for optical amplification. *Optical Components and Materials IV*, 6469:64690B/1–64690B/8, 2007.
- [17] S. Bo, J. Wang, H. Zhao, H. Ren, Q. Wang, G. Xu, X. Zhang, X. Liu, and Z. Zhen. $\text{LaF}_3\text{:er,yb}$ doped sol-gel polymeric optical waveguide amplifiers. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 91(1):79–83, 2008.
- [18] F. Del Monte, P. Cheben, C.P. Grover, and J.D. Mackenzie. Preparation and optical characterization of thick-film zirconia and titania ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(1):73–85, 1999.
- [19] Sophocles J. Orfanidis. *Electromagnetic Waves and Antennas*. ECE Department, Rutgers University, 2002.
- [20] Grant R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Dover Publications, 2nd edition, 1989.
- [21] Dennis Goldstein. *Polarized Light*. CRC Press, 2nd edition, 2003.
- [22] R. M. A. Azzam N. M. Bashara. *Ellipsometry and Polarized Light*. North-Holland Pub. Co.a, Amsterdam, 1977.
- [23] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. Wiley, 2007.
- [24] Katsunari Okamoto. *Fundamentals of optical waveguides*. Elsevier, 2nd edition, 2006.
- [25] Diana A. Tonova, A. Paneva, and B. Pantchev. Determination of refractive index profiles of gradient optical waveguides by ellipsometry. *Optics Communications*, 150(1-6):121–125, 1998.
- [26] David Pietroy, Olivier Parriaux, and Jean-Louis Stehle. Ellipsometric retrieval of the phenomenological parameters of a waveguide grating. *Optics Express*, 17(20):18219–18228, 2009.
- [27] V. Tkachenko, A. Marino, F. Vita, F. D’Amore, L. De Stefano, M. Malinconico, M. Rippa, and G. Abbate. Spectroscopic ellipsometry study of liquid crystal and polymeric thin films in visible and near infrared. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 14(2):185–192, 2004.
- [28] M. A. Mignatti, M. I. Campbell, R. Ruizpalacios, K. L. Wood, and J. J. Beaman. Modeling and characterization of novel, low-cost, direct-write waveguide. *Rapid Prototyping Journal*, 10(1):50–57, 2004.
- [29] A. R. Bayly and P. D. Townsend. Ellipsometric analysis of refractive index profiles produced by ion implantation in silica glass. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 6(9):1115–1128, 1973.
- [30] M. Campoy-Quiles, G. Heliotis, R. Xia, M. Ariu, M. Pintani, P. Etchegoin, and D. D. C. Bradley. Ellipsometric characterization of the optical constants of polyfluorene gain media. *Advanced Functional Materials*, 15(6):925–933, 2005.
- [31] J. C. M. Garnett. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 203(7):385–420, 1904.
- [32] Tuck C. Choy. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. Oxford University Press, 1st edition, 1999.
- [33] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen. *Annalen der Physik*, 416(7):636–664, 1936.

- [34] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. ii. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten von vielkristallen der nichtregulären systeme. *Annalen der Physik*, 417(7):645–672, 1936.
- [35] J. C. Charmet and P. G. de Gennes. Ellipsometric formulas for an inhomogeneous layer with arbitrary refractive-index profile. *Journal Optical Society of America*, 73(12):1777–1784, 1983.
- [36] C. K. Carniglia. Ellipsometric calculations for nonabsorbing thin films with linear refractive-index gradients. *Journal Optical Society of America A*, 7(5):848–856, 1990.
- [37] S. Trolier-McKinstry and J. Koh. Composition profiling of graded dielectric function materials by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 313-314(1-2):389–393, 1998.
- [38] S. Callard, A. Gagnaire, and J. Joseph. Characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 313-314(1-2):384–388, 1998.
- [39] Stéphane Colard and Martine Mihailovic. Characterization of inhomogeneous films by multiple-angle ellipsometry. *Thin Solid Films*, 336(1-2):362–365, 1998.
- [40] M. Fried, T. Lohner, W. A. M. Aarnink, L. J. Hanekamp, and A. van Silfhout. Nondestructive determination of damage depth profiles in ion-implanted semiconductors by spectroscopic ellipsometry using different optical models. *Journal of Applied Physics*, 71(6):2835–2843, 1992.
- [41] Abdelhakim Mahdjoub. Graded refraction index antireflection coatings based on silicon and titanium oxides. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 10(1):60–66, 2007.
- [42] P. Petrik. Ellipsometric models for vertically inhomogeneous composite structures. *Physica Status Solidi (a)*, 205(4):732–738, 2008.
- [43] J. Rivory. Characterization of inhomogeneous dielectric films by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 313-314(1-2):333–340, 1998.
- [44] D. Tonova and A. Konova. Depth profiling of inhomogeneous layers by ellipsometry. *Surface Science*, 349(2):221–228, 1996.
- [45] Diana A. Tonova and Anka A. Konova. Characterization of inhomogeneous dielectric coatings with arbitrary refractive index profiles by multiple angle of incidence ellipsometry. *Thin Solid Films*, 397(1-2):17–23, 2001.
- [46] T. E. Jenkins. Multiple-angle-of-incidence ellipsometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(9):R45, 1999.
- [47] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, and W. Paulson. A multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation of the interface layer between silicon and thermally grown silicon dioxide. *Thin Solid Films*, 313-314:281–285, 1998.
- [48] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, and W. Paulson. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. *Journal of Applied Physics*, 83(6):3323–3336, 1998.
- [49] Jr. G. E. Jellison and J. W. McCamy. Sample depolarization effects from thin films of zns on gaas as measured by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 61(5):512–514, 1992.
- [50] Thomas Weise. *Global Optimization Algorithms - Theory and Application*. 2007. disponível em <http://www.it-weise.de/projects/>.
- [51] William Press, Saul Teukolsky, William Vetterling, and Brian Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2nd edition, 1992.

- [52] S. N. Sivanandam e S. N. Deepa. *Introduction to Genetic Algorithms*. Incorporated Springer Publishing Company, 2007.
- [53] Abdullah Konak, David W. Coit, and Alice E. Smith. Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial. *Reliability Engineering & System Safety*, 91(9):992–1007, September 2006.
- [54] Kalyanmoy Deb, Amrit Pratap, Sameer Agarwal, and T. Meyarivan. A fast elitist multi-objective genetic algorithm: Nsga-ii. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 6:182–197, 2000.
- [55] Carlos A. Coello Coello. A survey of constraint handling techniques used with evolutionary algorithms. Technical report, Laboratorio Nacional de Informática Avanzada, 1999.
- [56] Andrzej Kudła. Application of the genetic algorithms in spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 455-456:804–808, May 1 2004. The 3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry.
- [57] Zhuo Meng, Qian Yang, P. C. Yip, K. G. Eyink, W. T. Taferner, and B. Igel'nik. Combined use of computational intelligence and materials data for on-line monitoring and control of mbe experiments. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 11(5):587–595, 1998.
- [58] O. Polgár, M. Fried, T. Lohner, and I. Bársony. Comparison of algorithms used for evaluation of ellipsometric measurements - random search, genetic algorithms, simulated annealing and hill climbing graph-searches. *Surface Science*, 457(1-2):157–177, 2000.
- [59] O. Polgár, M. Fried, T. Lohner, and I. Bársony. Evaluation of ellipsometric measurements using complex strategies. *Thin Solid Films*, 455-456:95–100, May 1 2004. The 3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry.
- [60] O. Polgár, P. Petrik, T. Lohner, and M. Fried. Evaluation strategies for multi-layer, multi-material ellipsometric measurements. *Applied Surface Science*, 253(1):57–64, 2006. Proceedings of the E-MRS 2005 Spring Meeting Symposium P: Current trends in optical and X-ray metrology of advanced materials for nanoscale devices - EMRS 2005 - P.
- [61] Mark Land, John J. Sidorowich, and Richard K. Belew. Using genetic algorithms with local search for thin film metrology. In Thomas Bäck, editor, *Proceedings of the Seventh International Conference on Genetic Algorithms*, pages 537–544. Morgan Kaufmann Publishers, Inc, 1997.
- [62] Yu Zhaoxian and Mo Dang. Generalized simulated annealing algorithm applied in the ellipsometric inversion problem. *Thin Solid Films*, 425(1-2):108–112, 2003.
- [63] Gabriel Cormier and Roger Boudreau. Genetic algorithm for ellipsometric data inversion of absorbing layers. *Journal of the Optical Society of America A*, 17:129–134, 2000.
- [64] Tyler Ross and Gabriel Cormier. Particle swarm optimization for ellipsometric data inversion of samples having an arbitrary number of layers. *Journal of the Optical Society of America A*, 27(2):319–326, 2010.
- [65] Vasco Fernandes. Ferramentas para caracterização de guias de ondas. Bachelor thesis, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2008.
- [66] Ramkanna Venkatachalam. Refractive index tunability studies on sol-gel derived di-ureasil zrx-oxo-cluster thin films. Master's thesis, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2009.
- [67] O. Acher e E. Bigan e B. Drévil'lon. Improvements of phase-modulated ellipsometry. *Review of Scientific Instruments*, 60(1):65–77, 1989.
- [68] C. M. Herzinger, P. G. Snyder, B. Johs, and J. A. Woollam. Inp optical constants between 0.75 and 5.0 ev determined by variable angle spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 77(4):1715–1724, 1995.

- [69] J. C. Martínez-Antón and J. A. Gómez-Pedrero. Spectroscopic ellipsometry of non-absorbing films independent of film thickness. *Applied Surface Science*, 193(1-4):268–276, 2002.
- [70] J. H. Kaiser. Regularization in ellipsometry. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 45(1):1–5, 1988.
- [71] J.H. Tortai, A. Akbalik Rapine, S. Soulan, and P. Schiavone. Inverse problem solving and optical index determination of resist films by ellipsometry. *Microelectronic Engineering*, 87(5-8):893–898, 2010. The 35th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE).
- [72] Salvador Bosch, Julio Pérez, and Adolf Canillas. Numerical algorithm for spectroscopic ellipsometry of thick transparent films. *Applied Optics*, 37(7):1177–1179, 1998.
- [73] Edward D. Palik, editor. *Handbook of optical constants of solids*, volume 4. Academic Press, 1997.
- [74] Vasco R. Fernandes, Carlos M. S. Vicente, Naoya Wada, Paulo S. André, and Rute A. S. Ferreira. Hybrid multi-objective genetic algorithm applied to spectroscopic ellipsometry of organic-inorganic hybrid planar waveguides. *Optics Express*, 2010 (Aceite).
- [75] Dhish Kumar Saxena, Tapabrata Ray, Kalyanmoy Deb, and Ashutosh Tiwari. Constrained many-objective optimization: a way forward. In *CEC'09: Proceedings of the Eleventh conference on Congress on Evolutionary Computation*, pages 545–552, Piscataway, NJ, USA, 2009. IEEE Press.
- [76] Special session: Performance assessment of constrained / bound constrained multi-objective optimization algorithms. In *CEC'09: Proceedings of the Eleventh conference on Congress on Evolutionary Computation*, pages 209–216, Piscataway, NJ, USA, 2009. IEEE Press.
- [77] R. A. S. Ferreira, D. C. Oliveira, L. Q. Maia, C. M. S. Vicente, P. S. André, V. Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, and L. D. Carlos. Enhanced photoluminescence features of eu_{3+} -modified diureasil-zirconium 3 oxocluster organic-inorganic hybrids. *Optical Materials*, 2010 (aceite).